

Z37
V.135



YALE UNIVERSITY
LIBRARY

STERLING

CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DES VERBANDES
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

M. VON LAUE UND R. W. POHL

135. BAND

MIT 251 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER - VERLAG

1953

ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

VERLAG VON SPRINGER
BERLIN GÖTTINGEN HEIDELBERG

Alle Rechte vorbehalten.

Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin • Göttingen • Heidelberg.
Printed in Germany.



Z 37
V. 135

Inhalt des 135. Bandes.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 6. Mai 1953.)

	Seite
OPITZ, W., Zur Kondensation von Metaldämpfen an heißen Flächen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. Januar 1953)	1
MAECKER, H., Die Übergangswahrscheinlichkeiten einiger C I- und C II-Linien, gemessen am alkoholstabilisierten Bogen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1953)	13
LEIBFRIED, G., Versetzungen in anisotropem Material. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Januar 1953)	23
STROHMAYER, K., Bemerkungen zur optischen Dickenmessung mit Dreistrahlinterferenzen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Februar 1953)	44
HOSEMANN, R., und S. N. BAGCHI, Begründung einer Algebra physikalisch beobachtbarer Funktionen mittels Faltungsoperationen. I. Präzisionen, Funktionenkomplex, Punktfunktionen, FOURIER-Transformation eines Komplexes, Integro-Differentialoperator. (Eingegangen am 5. Februar 1953)	50
GOBRECHT, H., und H. ERGANG, Die Stickstoffoxydation bei Durchstrahlung von lufthaltigem Wasser mit Ultraschall. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 7. Februar 1953)	85
HELLWEGE, A. M., und K. H. HELLWEGE, Die Aufspaltung der Pr^{+++} -Terme und die Symmetrie des Kristallfeldes in trigonalen Einkristallen von Praseodymsalzen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Februar 1953)	92
WEGENER, H., Eine kritische Bemerkung zur Arbeit von H. BUCKA und U. v. HASELBERG: „Vorlesungsversuch zur Messung der thermischen Molekelgeschwindigkeit mit einer Analysenwaage.“ Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. Februar 1953)	101
ECKER, G., Die Raumladungszone an der Grenze des Bogenplasmas. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Januar 1953)	105

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 2. Juni 1953.)

MEYER, P., und S. SCHLIEDER, Untersuchung der Anregungszustände von Titan ⁴⁸ mit Hilfe der $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelation. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. Februar 1953)	119
SCHEUBLE, W., Sorptionseigenschaften dünner Nickelschichten. Mit 14 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Februar 1953)	125
CHATTERJEE, S., und A. K. SAHA, Eine Analyse des Winkelkorrelationsexperimentes mit einem Bericht derartiger Messungen am Ni ⁶⁰ . Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Februar 1953)	141
SEGER, K., Die Elektronenemission von Metallen als Nachwirkung einer Bestrahlung. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Februar 1953)	152

	Seite
SCHOPPER, H., Zur Deutung der optischen Konstanten der Alkalimetalle. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 28. Februar 1953)	163
HENDEL, H., Die Winkelverteilung und Ausbeute von Kernphotoprotonen zwischen 20 und 60 MeV aus Be, C, Cu und Pb bei 150 MeV γ -Strahlenergie. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. März 1953)	168
GENZEL, L., Der Anteil der Wärmestrahlung bei Wärmeleitungsvorgängen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 4. März 1953)	177
HÖNL, H., und E. ZIMMER, Intensität und Polarisation bei der Beugung elek- tromagnetischer Wellen am Spalt. II. Mit 4 Figuren im Text. (Ein- gegangen am 9. Februar 1953)	196
ANDERS, T., Beugung akustischer Wellen an einer kleinen kreisförmigen Öffnung. (Eingegangen am 16. März 1953)	219
RAYCHAUDHURI, A. K., Reine Strahlungsfelder mit Zentralsymmetrie in der Allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 15. Januar 1953)	225
ULMER, K., Elektron-Elektronstreuung im Energiebereich von 200 bis 300 keV. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Februar 1953)	232
LENZ, F., Die inkohärente Streuung der Röntgenstrahlen. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 6. März 1953)	248
KRAMER, J., Photographieren mit Exo- und Photoelektronen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. März 1953)	251

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 25. Juni 1953.)

GANGULY, S. C., und N. K. CHOUDHURY, Der prozentuale Polarisationsanteil der Fluoreszenz organischer Einkristalle. Mit 2 Figuren im Text. (Ein- gegangen am 22. Januar 1953)	255
FLINT, H. T., und E. M. WILLIAMSON, Die Beziehung der Quantentheorie zu den Theorien der Gravitation und des Elektromagnetismus und eine An- wendung auf die Theorie des Elektrons. (Eingegangen am 6. März 1953)	260
WEIZEL, W., Ableitung [der Quantentheorie aus einem klassischen Modell. II. (Eingegangen am 6. März 1953)	270
SUBRAHMANYAM, N., und N. A. RAMAIAH, Die Beeinflussung des positiven und negativen JOSHI-Effektes im Gebiet selbständiger und unselbständiger Wechselstromentladungen durch „Alterung“. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. März 1953)	274
DZIERGWA, H., Das Nachleuchten von Cadmiumborat. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. März 1953)	283
SCHMILLEN, A., Abklingzeitmessungen an flüssigen und festen Lösungen mit einem neuen Fluorometer. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. März 1953)	294
MARTIENSSEN, W., und H. PICK, Quantitatives zur Röntgenverfärbung sen- sibilisierter KBr-Kristalle. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. April 1953)	309
SCHAROWSKY, E., Optische und elektrische Eigenschaften von ZnO-Einkri- stallen mit Zn-Überschuß. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Februar 1953)	318
GOBRECHT, H., und F. SPEER, Ein Beitrag zur Messung der Sekundärelek- tronenemission. Mit 12 Figuren im Text. (Eingegangen am 10. April 1953)	331
GEBAUER, R., und E. KREYSZIG, Erzeugung lichtstarker Kanalstrahlen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. April 1953)	349

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 31. Juli 1953.)

	Seite
REINECKE, L.-H., Der Mechanismus des LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. Februar 1953)	361
BAHN, R., und O. BÖTTGER, Die Brechzahl und die Dicke dünner anodisch erzeugten Aluminiumoxydschichten. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. März 1953)	376
DEUTSCHER, K., und D. KAMKE, Das Energiespektrum der Kanalstrahlionen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. März 1953)	380
PARTHASARATHY, S., D. SRINIVASAN und S. S. CHARI, Thermische Untersuchungen über die Absorption von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. April 1953)	395
PARTHASARATHY, S., D. SRINIVASAN und S. S. CHARI, Die Beziehung des durch Ultraschallwellen in Flüssigkeiten erzeugten Temperatureffektes zu ihren Absorptionskoeffizienten. (Eingegangen am 20. April 1953)	403
WINANS, J. G., und M. P. HEITZ, Die Dissoziationsenergie von Hg_2 . (Eingegangen am 24. April 1953)	406
HAKEN, H., Eine modellmäßige Behandlung der Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Gitteroszillator. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. April 1953)	408
FALK, G., Die Struktur des Größenbereiches von klassischer Mechanik und Quantenmechanik. (Eingegangen am 25. Januar 1953)	431
ZIMMERMANN, W., YANG-FELDMAN-Formalismus und gebundene Zustände. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 24. März 1953)	473

Fünftes Heft.

(Abgeschlossen am 25. September 1953.)

LUDWIG, G., Der Meßprozeß. (Eingegangen am 31. März 1953)	483
VARSHNI, Y. P., Die Schwingungsfrequenzen im Grundzustand befindlicher Moleküle vom Typ XX. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 22. Mai 1953)	512
SCHOPPER, H., Ein optisches Kalkspatinterferometer mit wellenlängenunabhängigem Intensitätsausgleich. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 23. Mai 1953)	516
GOBRECHT, H., und D. HAHN, Über die Lumineszenz der Erdalkalipolysulfide. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1953)	523
WOLTER, H., Zur Minimumstrahlkennzeichnung bei Spektrographen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Juni 1953)	531
GOBRECHT, H., und H. OERTEL, Der Sehvorgang beim Dämmerungssehen unter Berücksichtigung der Quantennatur des Lichtes. (Eingegangen am 16. Juni 1953)	541
GOBRECHT, H., und F. BECKER, Über die Lumineszenz der Thallium(I)- und Blei(II)halogenide bei tiefen Temperaturen. (Eingegangen am 21. Juni 1953)	553
BAGGE, E., Gibt es angeregte Zustände bei Elementarteilchen? (Bilokale Quantentheorie des Elektrons.) Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 25. April 1953)	558
PETERS, TH., Temperatur- und Strahlungsmessungen am wasserstabilisierten Hochdruckbogen. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 26. Mai 1953)	573

	Seite
PFIRSCH, D., Der Zusammenhang zwischen der Theorie der Kernspaltung und der Theorie der Kernquadrupolmomente. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Juni 1953)	593
GOBRECHT, H., und F. SPEER, Ein Beitrag zur Sekundärelektronenemission von Störstellenhalbleitern. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Juni 1953)	602
HELLWEGE, A. M. und K. H., Kristallhyperfeinstruktur im Spektrum von Praseodymsalzen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. Mai 1953)	615
BROCHARD, J., und K. H. HELLWEGE, ZEEMAN-Effekt von Elektronen- und Schwingungslinien in Einkristallen von Praseodym- und Neodymsalzen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. April 1953).	620
WEIZEL, W., Berechnung des Ablaufs von Funken mit Widerstand und Selbstinduktion im Stromkreis. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Juni 1953)	639
WALTHER, A., und K.-J. LESEMAN, Instrumentelle Bearbeitung der Differentialgleichung einer Funkenstrecke. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Juni 1953)	658
Autorenverzeichnis	665

Zur Kondensation von Metалldämpfen an heißen Flächen.

Von
W. OPITZ*.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 10. Januar 1953.)

Bei einer Anzahl von hochsiedenden Metallen werden für einen Dampfstrahl im Vakuum die Temperaturen für Kondensation an einer heißen Wolframfläche bei verschiedenen Dampfstrahldrücken bestimmt. Die so gefundenen Kondensationspunkte werden zu Kondensationskurven verbunden und der Verlauf dieser „gas-kinetischen“ Kurven mit dem der „thermodynamischen“ Sättigungsdruckkurven verglichen.

1. Problemstellung. Wahl der Meßmethode.

Der Kondensationsvorgang einer Dampfmenge im thermodynamischen Gleichgewicht ist bestimmt durch die Sättigungsdruckkurve. Sie gibt die Temperatur an, auf die die Dampfmenge abgekühlt werden muß, damit bei dem vorhandenen Druck Kondensation beginnen kann. Trifft statt dessen ein Dampfstrahl mit einem bestimmten Druck gegen eine heiße Fläche, so könnte man erwarten, daß Kondensation einsetzt, sobald die Fläche bis auf die Temperatur abgekühlt wird, die auf Grund der Sättigungsdruckkurve diesem Druck entspricht. Bei Metалldämpfen tritt jedoch häufig die Kondensation erst weit unter dieser Temperatur ein. Zur Beschreibung dieser mit einer Unterkühlung vergleichbaren Erscheinung, die schon seit über 30 Jahren bekannt ist, führte KNUDSEN¹ den Begriff „kritische Temperatur“ ein und definierte COCKCROFT² eine dazugehörige „kritische Strahldichte“.

Experimentelle Arbeiten von CHARITON und SEMENOFF³ über Kondensation von Cadmium und Zink auf Glas, Glimmer, Paraffin und Picein, sowie von COCKCROFT² mit Cadmium (und Silber) auf Glas, Glimmer, Kupfer, Silber bestätigten den Effekt, quantitativ im Einklang mit einer von FRENKEL⁴ aufgestellten Theorie. Das gleiche gilt für eine in diesem Institut durchgeführte Arbeit⁵ über Kondensation von Zink auf Glas und Quarz unter Zimmertemperatur. Genauere Untersuchungen

* Erlanger Diplomarbeit 1952.

¹ KNUDSEN, M.: Ann. Physik **50**, 472 (1916).

² COCKCROFT, J. D.: Proc. roy. Soc. Lond. **119**, 293 (1928).

³ CHARITON, J., u. N. SEMENOFF: Z. Physik **25**, 287 (1924).

⁴ FRENKEL, J.: Z. Physik **26**, 117 (1924).

⁵ Diplomarbeit E. SCHAROWSKY, Erlangen 1950 (unveröffentlicht).

VON GEN, LEBEDINSKY und LEIPUNSKY¹ mit Cadmium auf sehr sorgfältig gereinigter Glasunterlage bzw. auf frisch hergestellter Aufdampfschicht von Schwefel oder Naphthalin sowie von STRAUMANIS² über Keimbildung und Kristallit-Wachstum von Cadmium auf Glas und von SAMPSON und ANDERSON³ über Kondensation von Silber auf verschieden gut ausgeheizten Wolframdrähten führten zu der Vermutung, daß die „kritischen“ Erscheinungen allein auf störenden Adsorptionsschichten an der Unterlage beruhten⁴.

Für die in diesem Institut durchgeführten Untersuchungen am Zinkoxyd und anderen Halbleitern wurden meist dünne Aufdampfschichten verwendet. In einigen Fällen mußten bei ihrer Herstellung Metaldämpfe auf erhitzten Auffängern niedergeschlagen werden. Hierzu wurde eine genauere Untersuchung des Kondensationsvorgangs von Metaldämpfen an heißen Flächen erforderlich.

Bei allen genannten Arbeiten erfolgte die Bestimmung des Dampfdrucks indirekt (z.B. aus der bei konstanter Temperatur in einer bestimmten Zeit verdampften Substanzmenge oder auf Grund der Sättigungsdruckkurve). Für einen Dampfstrahl ist jedoch diese Bestimmung nur zuverlässig möglich bei bekannter Dichte- und Richtungsverteilung. Daher wurde im vorliegenden Fall eine direkte Messung des Dampfstrahlendrucks an der Kondensationsfläche vorgezogen und dessen Zusammenhang mit dem einer gleichen Ofentemperatur entsprechenden Sättigungsdruck untersucht. Zum Vergleich mit dem Sättigungsdruck wurde der Dampfstrahl Druck dicht über dem Ofen gewählt, da im vorliegenden Fall der Dampfstrahl Druck mit wachsendem Abstand vom Ofen abnimmt. Die Kondensationspunkt-Bestimmung wurde bei Temperaturen zwischen 700 und 1500° C durchgeführt, da sich bei so hohen Temperaturen an der ausgeheizten Auffängerfläche nicht so schnell neue Adsorptionsschichten von Gasen oder Wasserdampf bilden wie bei Zimmertemperatur. Daher kamen zur Untersuchung nur Metalle in Frage, für die bei Dampfstrahl Drucken im Meßbereich der Apparatur der Kondensationspunkt in diesem Temperaturbereich liegt. Außerdem mußten sich die Metalle gleichmäßig verdampfen lassen. Für möglichst viele dieser Metalle wurde der Kondensationsvorgang an einer Metallfläche untersucht.

2. Meßapparatur.

Zur Messung des Dampfstrahlendrucks diente eine radiometerartige Vorrichtung mit elektrisch geheizter ringförmiger Meßfläche (Fig. 1) aus

¹ GEN, M., M. LEBEDINSKY u. O. LEIPUNSKY: Phys. Z. Sowjet. **1**, 571 (1932).

² STRAUMANIS, M.: Z. phys. Chem. **13**, 316 (1931).

³ SAMPSON, M. B., u. P. A. ANDERSON: Phys. Rev. **50**, 385 (1936).

⁴ Zusammenfassende Behandlung: A. EUCKEN, Naturwiss. **25**, 209 (1937); weitere Literaturangaben: MAYER, H.: Physik dünner Schichten. Bd. I, S. 15. Stuttgart 1950.

dünnem Wolframblech. Die Ringfläche und der angrenzende Teil beider Schenkel sind mit einem durchlaufenden Profil versehen, das ein Verziehen verhindert. Die Verbreiterung der Schenkel und die Wärmeableitung durch die Halterung verringern die Erwärmung des biegsamen Teils der Schenkel. Die Halterung dient zugleich zur Stromzuführung und zur Justierung der Schenkel, die möglichst genau in gleicher Ebene liegen müssen. Die leichte Krümmung des biegsamen Teils verhindert ein Verkleben bei nicht genau parallelen Schenkeln. Fig. 2 zeigt die verwendete Anordnung, die im Rezipienten einer Hochvakuumapparatur angebracht ist. Der Ofen besteht aus einem ausgebohrten Molybdänzylinder auf einem elektrisch geheizten Molybdänband¹. Diese Ausführung hat sich zum Verdampfen mit konstanter Dampfstrahldichte für viele Stoffe bewährt. Für andere Metalle wurden

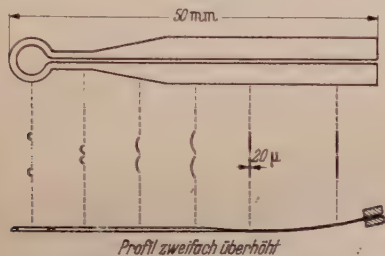


Fig. 1. Radiometer. (Halterung rechts unten angedeutet.)

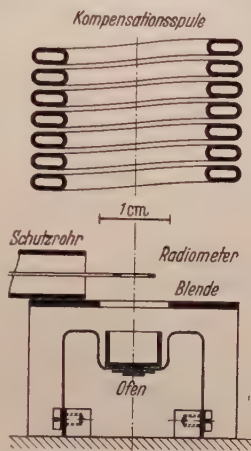


Fig. 2. Anordnung für die Bestimmung von Kondensationspunkt und Dampfstrahldruck.

Öfen aus Bogenlampenkohle oder Oxydkeramik verwendet. Der Dampfstrahl aus dem Ofen steigt durch eine Blende nach oben; ein Teil des Strahls trifft auf die Meßfläche und drückt sie aufwärts. Ein rechteckiges Rohr schützt den kälteren Radiometerteil vor Bedampfung. Ein horizontal auf die glühende Meßfläche gerichtetes Fernrohr mit 15- bis 20facher Vergrößerung und Meßokular dient zum Ablesen des Ausschlags bzw. zur Kontrolle des Nullpunkts. Die Glocke des Rezipienten ist hierfür mit einem ebenen Fenster versehen, das durch ein Blendenrohr gegen Bedampfen von innen geschützt wird. Durch die wassergekühlte Kompensationsspule fließt ein starker Strom von gleicher Phase und umgekehrter Flußrichtung wie der Heizstrom der ringförmigen Meßfläche. Die Meßfläche wird im inhomogenen Feld der Kompensationsspule durch elektromagnetische Abstoßung nach unten gedrückt und so der durch den Dampfstrahl verursachte Radiometerausschlag kompensiert.

Da die Meßfläche so in ihrer Ruhelage gehalten wird, ihr Abstand von der Spule also konstant bleibt, ist der hierzu erforderliche

¹ Vgl. Diplomarbeit J. NIEBUHR, Erlangen 1950 (unveröffentlicht).

Kompensationsstrom proportional dem Dampfstrahl Druck an der Meßfläche. Hierdurch wird ein möglicher Linearitätsfehler des Radiometerausschlags unwirksam und die Messung zu einer genaueren Kompensationsmethode. Zur absoluten Eichung werden Gewichte von einigen Milligramm an die Meßfläche gehängt und der hierdurch entstandene Ausschlag durch den Spulenstrom — diesmal durch elektromagnetische Anziehung — kompensiert. Bei veränderlichem Heizstrom der Meßfläche wird die Kompensationsmessung umständlicher. Dann kann man statt dessen die Spule zur Eichung nicht zu großer Ausschläge verwenden,

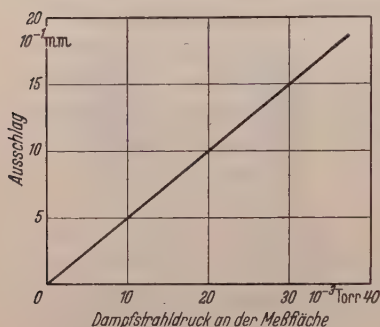


Fig. 3. Beispiel für Empfindlichkeit und Druckmeßbereich der Anordnung. Dem hier angedeuteten Dampfstrahl Druck entspricht nicht über dem Ofen bei den verwendeten Abmessungen etwa der 10fache Wert.

indem man nachträglich bei festem Heizstrom durch die Spule gleiche Ausschläge hervorruft, wie zuvor durch den Dampfstrahl. Änderungen des Feldgefälles durch Veränderung des Abstands im inhomogenen Spulenfeld und damit Abweichungen von der Proportionalität können im allgemeinen vernachlässigt werden.

Für Empfindlichkeit und Druckmeßbereich der Anordnung zeigt Fig. 3 ein Beispiel. Durch biegsamere Ausführung des Radiometers ließ sich seine Druckempfindlichkeit steigern, doch nahm zugleich seine Anfälligkeit gegen

Erschütterungen zu und führte leicht zu störenden Vibrationen. War das Radiometer einige Zeitlang über die Betriebstemperatur erhitzt worden, so blieb der durch seine Ruhestellung bestimmte Nullpunkt trotz der starken Vergrößerung des Ablesefernrohrs innerhalb weniger Skalenteile konstant infolge der hohen Elastizität des Wolframblechs. Dagegen konnte ein allmähliches Verziehen des Radiometers bei längerem Gebrauch nicht verhindert werden. Daher war wiederholte Nachjustierung und Nacheichung notwendig. Die Reproduzierbarkeit der Druckmessung wurde geprüft, indem bei gleichem gemessenen Druck nacheinander 6 bis 8 Glasplättchen an derselben Stelle über dem jedesmal neu eingeschalteten Ofen eine gleiche Zeitlang bedampft und die aufgedampften Mengen auf einer Mikrowaage gewogen wurden. Die mittleren quadratischen Abweichungen des Schichtgewichts vom Mittelwert der jeweiligen Meßreihe lagen zwischen 2,5 und 6%. Eine ähnliche Genauigkeit wurde bei der Prüfung der Linearität des Ausschlags mit der Dampfstrahldichte erreicht. Dazu wurden jeweils 6 bis 8 Schichten bei verschiedenen Dampfstrahl Drucken so lange bedampft, daß das Produkt Radiometerausschlag \times Zeit konstant blieb, also gleich schwere Schichten entstehen sollten.

3. Durchführung der Messungen.

Die beschriebene Meßvorrichtung ermöglicht eine gleichzeitige direkte Ablesung des Dampfstrahlendrucks und der Temperatur bei jedem Kondensationspunkt, denn die Meßfläche des Radiometers ist zugleich Druckmesser und Kondensationsfläche. Das zur Messung ihrer Temperatur verwendete Pyrometer diente, mit einem Meßokular versehen, gleichzeitig als Ablesefernrohr für die Druckmessung. Bei den verwendeten Ofentypen blieb der Dampfstrahl Druck bei festem Heizstrom nahezu konstant. Daher wurde zur Bestimmung des Kondensationspunkts ein bestimmter Dampfstrahl Druck eingestellt und die zugehörige (wahre) Kondensationstemperatur gemessen. Für das Einsetzen der Kondensation wurden verschiedene Kennzeichen beobachtet:

1. Plötzlicher Temperaturanstieg der Meßfläche durch freiwerdende Kondensationswärme.

2. Sprunghafter Anstieg der schwarzen Temperatur der Kondensationsfläche infolge veränderten Emissionsvermögens durch das Kondensat.

3. Änderung des gemessenen Druckwerts, wenn der Dampfstrahl nicht mehr „reflektiert“ wird.

Von diesen drei Kriterien wurde jeweils das deutlichste verwendet. Für das erste gibt Fig. 4 ein Beispiel. Bei konstantem Dampfstrahl Druck wird der Heizstrom durch die Meßfläche langsam herabgesetzt und ihre Temperatur (an der Oberseite, wo keine Kondensation stattfindet) gemessen. Ist der Kondensationspunkt erreicht, so steigt die Temperatur durch die freiwerdende Kondensationswärme um einen Betrag bis zu 100° an. Der untere Temperaturwert an der Sprungstelle ist die Kondensationstemperatur des betreffenden Metaldampfs auf Wolfram bei dem jeweiligen Druck. Ob tatsächlich Kondensation erfolgt war, konnte man daran erkennen, daß bei schneller Erhöhung des Heizstroms durch den Rückstoß beim Wiederverdampfen des Kondensats der Radiometerausschlag vorübergehend anstieg. Der Radiometerausschlag wurde auf Grund der Absoluteichung durch Gewichte auf ein Kraftmaß umgerechnet, und durch Division durch die wirksame Meßfläche der zugehörige Dampfstrahl Druck bestimmt.

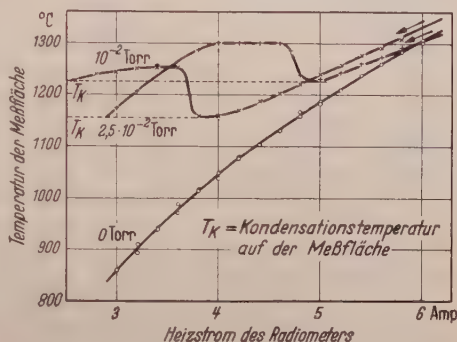


Fig. 4. Zur Bestimmung des Kondensationspunkts bei Kupfer. Temperaturanstieg der Meßfläche durch freiwerdende Kondensationswärme bei verschiedenen Dampfstrahl Drücken.

Für einen sinnvollen Vergleich mit dem Sättigungsdruck müßte der Dampfstrahl Druck dicht über der Oberfläche des verdampfenden Metalls im Ofen und die Temperatur dieser Oberfläche bestimmt werden. Da diese Messung jeweils im Anschluß an die Kondensationspunktbestimmung durchgeführt werden und nur zur Orientierung dienen sollte, wurde auf eine direkte Feststellung dieser Daten verzichtet, die eine wesentliche Änderung der Apparatur erfordert hätte. Statt dessen wurde mit un-

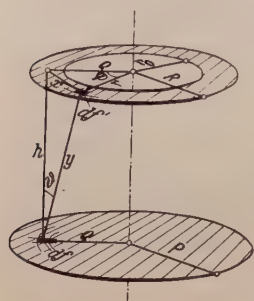


Fig. 5. Zur Berechnung des Dampfstrahlendrucks an der Ofenoberfläche
 $y^2 = h^2 + x^2 = h^2 + r^2 + \varrho^2 - 2r\varrho \cos \varphi \cos \vartheta = h^2/y$.

veränderter Anordnung der Dampfstrahl Druck an der Meßfläche gemessen und daraus auf Grund geometrischer Überlegungen der Druck am Ofen bestimmt. Ferner wurde an Stelle der Temperatur der Ofenoberfläche die Außentemperatur des Ofens gemessen. Auf Grund des kleinen jeweiligen Temperatur- und Druckbereichs darf angenommen werden, daß der hierdurch entstehende Fehler innerhalb der Meßreihen konstant blieb und nur die Absolutwerte beeinflusste. Für die Druckumrechnung ist zu beachten, daß die Dampfstrahldichte mit dem Quadrat des Abstands vom Ofen abnimmt, und ihre Winkelverteilung gegen die Ofenachse

dem Kosinusetz gehorcht¹. Exakte Rechnung ergab, wenn N_0 Teilchen pro Zeiteinheit den Ofen verlassen, für den Anteil N , der auf die Meßfläche trifft, (vgl. Fig. 5):

$$N = N_0 \cdot \frac{1}{A} \cdot \int_F \int_{F'} \frac{df \cdot \cos \vartheta \cdot df' \cdot \cos \vartheta}{y^2}$$

$$(df = \varrho d\varrho \cdot d\varphi, \quad df' = r dr \cdot d\psi, \quad A = \pi P^2)$$

$$N = N_0 \cdot \frac{1}{\pi P^2} \cdot \int_0^P \int_{r_0}^R \int_0^{2\pi} \frac{\varrho d\varrho \cdot r dr \cdot d\varphi \cdot 2\pi}{(h^2 + r^2 + \varrho^2 - 2r\varrho \cos \varphi)^2}$$

$$N = \frac{N_0}{2P^2} \left[R^2 - r_0^2 - \sqrt{(h^2 + P^2 + R^2)^2 - 4P^2 R^2} + \sqrt{(h^2 + P^2 + r_0^2)^2 - 4P^2 r_0^2} \right]$$

Ferner kann der auf den vorderen Teil der Schenkel auftreffende Anteil näherungsweise berücksichtigt werden. Multipliziert man die mit dem Radiometer gemessene Gesamtkraft mit N_0/N und dividiert durch πP^2 , die abdampfende Oberfläche im Ofen, so erhält man den Druck dicht darüber. Er betrug hier das 3- bis 10fache des Drucks an der Meßfläche, je nach deren Abstand vom Ofen. Da die freie Weglänge bei den ver-

¹ Vgl. ROHN, K.: Z. Physik **126**, 20 (1949).

wendeten Drucken und einem Restgasdruck unter 10^{-3} Torr einige Zentimeter beträgt, kann von thermischen Zusammenstößen im Raume zwischen Ofen und Meßfläche abgesehen werden.

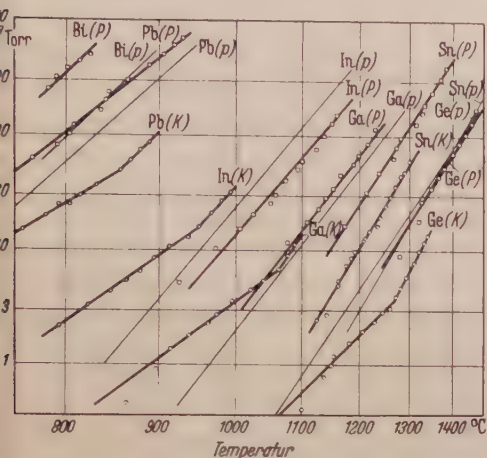


Fig. 6.

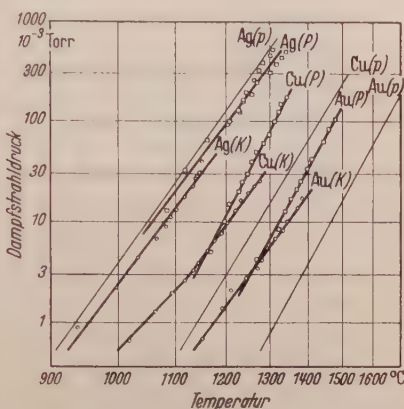


Fig. 7.

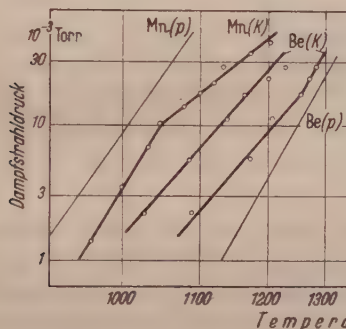


Fig. 8.

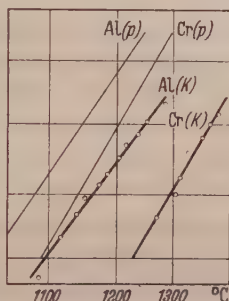


Fig. 6—8. Graphische Darstellung der Meßergebnisse. (K)-Kurven: Abhängigkeit des Kondensationspunkts von Dampfstrahl Druck und Temperatur an der Meßfläche. (P)-Kurven: Dampfstrahl Druck in Abhängigkeit von der Ofentemperatur. (p)-Kurven: Sättigungsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Dampfmenge im thermodynamischen Gleichgewicht (Kurven aus der Literatur). Die Bezeichnungen der Abszisse und Ordinate haben also für die drei Arten von Kurven verschiedene Bedeutung.

4. Meßergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen, d. h. die Mittelwerte aus je 2 bis 4 Meßreihen, sind in den Kurven von Fig. 6—8 aufgetragen. Zum Vergleich sind Sättigungsdruckkurven aus der Literatur hinzugefügt^{1,2}. Für die meisten Stoffe läßt sich die Sättigungsdruckkurve für Drucke unter

¹ DUSHMAN, S.: Scientific foundations of vacuum technique, S. 746 ff. New York 1949.

² D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1949.

1 Torr in guter Näherung durch eine Gerade im $\ln p(1/T)$ -Diagramm darstellen, die der AUGUSTSchen Formel $\ln p = A - \frac{B}{T}$ entspricht¹. Dabei ist $B \cdot R = W_v$ die Verdampfungswärme bei der Temperatur T (R = Gas-konstante). Ebenso lassen sich die Punkte der Dampfstrahl-druck-messung und die Kondensationspunkte miteinander durch Gerade verbinden. Die Steigung dieser Geraden ergibt mit R multipliziert die Verdampfungswärme bzw. die Kondensationswärme für Kondensation des betreffenden Metalls auf der Wolfram-Meßfläche. Dagegen läßt die durch A bestimmte Lage der Kurven keine einfache Zurückführung auf Materialkonstanten zu. Sie ist aus beiden Messungen auch erst durch Umrechnung zu bestimmen, während sich die Steigung in beiden Fällen bereits direkt durch logarithmische Auftragung des Radiometerausschlags über der reziproken Temperatur ergibt. Die Absolutwerte des Dampfstrahl-drucks sind also weit weniger genau bestimmt als die Temperaturwerte und die Steigung der Kurven. Der logarithmische Druckmaßstab hat eine große Streuung der unteren Punkte jeder Kurve zur Folge, da für sie der relative Fehler der Druckmessung am größten ist. Die Genauigkeit der pyrometrischen Temperaturmessung nimmt mit der Annäherung an den unteren Rand des Temperaturbereichs stark ab. Für Wismut konnte nur die Dampfstrahl-druckkurve bestimmt werden; die Kondensationspunkte liegen nicht mehr im Meßbereich der Apparatur. Für Beryllium ergaben zwei Meßreihen zwei verschiedene Kurven, da die Wolframfläche durch das Kondensat in zunehmendem Maße angegriffen wurde. (Für Silicium konnte aus dem gleichen Grunde die Messung gar nicht durchgeführt werden.)

Die Dampfstrahl-druckkurven laufen mit den der Literatur entnommenen Sättigungsdruckkurven annähernd parallel. Jedoch auch die einer kritischen Auswahl entnommenen Sättigungsdruckkurven sind durchaus nicht zuverlässig; sie weisen bei verschiedenen Autoren auch neuerer Arbeiten oft nach Lage und Steigung erhebliche Unterschiede auf. Die Kondensationspunktkurven haben teils gleiche oder nahezu gleiche Steigung wie die zugehörigen Dampfstrahl-druckkurven, teils verlaufen sie wesentlich flacher. Einige der flacheren Kurven biegen in der Nähe der Dampfstrahl-druckkurven deutlich in deren Richtung ein. Die Kurve für Kupfer hat einen Knick in der Nähe des Schmelzpunkts (1084° C); hier ändert sich auch die Verdampfungswärme. Längs der meisten Kondensationskurven findet Kondensation in die flüssige Phase statt; ihr Verlauf läßt sich durch thermodynamische Überlegungen begründen. Lediglich für Mangan, Beryllium und Chrom liegt der gesamte Temperaturbereich der Messung unter dem Schmelzpunkt, ist also auch die Kristallkeimbildung zu berücksichtigen. An der Stelle des Knicks

¹ Vgl. DUSHMAN: I. c. S. 741.

der Mangan-Kurve, bei 1044°C , liegt ein Umwandlungspunkt von α - in β -Mangan. Es ist möglich, daß der Unterschied der Kondensationswärme beiderseits des Knicks daher rührt, daß das Aufwachsen der beiden Modifikationen auf Wolfram energetisch verschieden günstig ist. Einen numerischen Vergleich der Steigung der Kondensationskurven mit der der Dampfstrahldruck- und Sättigungsdruckkurven gibt Tabelle 1 (die angegebenen Verhältniszahlen sind ja gleich den Quotienten der Steigung der zugehörigen Kurven). Für Kurven mit Knick sind je zwei Werte angegeben. Die untere Zeile der Tabelle 1 enthält Vergleichswerte der Steigung der Dampfstrahldruckkurven mit der der Sättigungsdruckkurven. Ihr Betrag weicht mit einer Ausnahme um weniger als 10% von 1 ab.

Tabelle 1. *Verhältnis der Kondensations- und Verdampfungswärmen zueinander, berechnet aus der Steigung der (K)-, (P)- und (p)-Kurven für die verschiedenen Metalle in Fig. 6—8.*

	Ag	Sn	Mn	Al	Cr	Cu	Au	Pb	Ge	In	Ga	Be	Bi
$\frac{W(K)}{W(P)}$	0,99	1,08				0,54 0,71	0,75	0,75 1,26	0,64 1,18	0,61 0,96	0,57 1,08		
$\frac{W(K)}{W(p)}$	0,92	0,98	1,17 0,57	0,91	1,01	0,63 0,83	0,74	0,67 1,12	0,67 1,23	0,59 0,94	0,57 1,09	0,72 0,62	
$\frac{W(P)}{W(p)}$	0,93	0,91				1,17	0,99	0,89	1,05	0,98	0,99		0,93

5. Diskussion.

Lage und Steigung der „gaskinetischen“ Dampfstrahldruckkurven lassen vermuten, daß diese bei genauerer Messung mit den „thermodynamischen“ Sättigungsdruckkurven übereinstimmen (oder wenigstens mit ihnen parallel laufen, was einem Unterschied der Druckwerte um einen konstanten Faktor entspräche). Das ist auch aus theoretischen Gründen zu erwarten. Hierzu betrachten wir ein System Flüssigkeit—Dampf im Gleichgewicht in einem abgeschlossenen Raum und setzen voraus, daß alle auf die Phasengrenzfläche treffenden Teilchen dort kondensiert werden¹. Dann fliegt durch eine beliebige Ebene von der Größe der Grenzfläche die gleiche Teilchenzahl, die in derselben Zeit von der Grenzfläche abdampft. Im Fall einer stationären Verdampfung ist die zeitlich abdampfende Teilchenzahl unabhängig vom Druck im Dampfraum, solange dieser kein fremdes Gas enthält. Daher wird man im ersten Fall mit einem Kolben vom Querschnitt der Grenzfläche über dem Dampfraum die gleiche Kraft messen, wie bei der verwendeten

¹ Für Metaldämpfe ist keine wesentliche Ausnahme hiervon sicher bekannt [vgl. G. WESSEL, Z. Physik **130**, 539 (1951)].

Anordnung im offenen Raum über dem Ofen mit einer horizontalen Meßfläche, auf die alle Teilchen aus dem Ofen ohne vorherige Zusammenstöße auftreffen. Voraussetzung ist dabei, daß Dampfraum und Ofen gleiche Temperatur haben.

Der Kondensationsvorgang des Metaldampfes wird eingeleitet durch Bildung einer mehr oder weniger lückenhaften Adsorptionsschicht. Sie besteht aus Teilchen des Dampfstrahls, die durch Adsorptionskräfte vorübergehend an der Kondensationsfläche festgehalten werden. Mit zunehmender Bedeckung der Fläche geht die Adsorptionsschicht in eine normale Kondensationsschicht über, denn schon bei einer Schichtdicke von wenigen Atomlagen werden die Adsorptionskräfte abgesättigt. Es erfolgt dann weiterhin normale Kondensation. Der Beginn des Kondensationsvorgangs wird daher bestimmt durch die Adsorptionswärme des Metaldampfes an die Kondensationsfläche, der weitere Verlauf dagegen durch die normale Verdampfungswärme des Metalls allein, die der Steigung seiner Sättigungsdruckkurve proportional ist. Die Kondensationswärme W_k , die man der Steigung der Kondensationskurve entnimmt, ist bestimmt durch die Adsorptionswärme W_a und die Verdampfungswärme W_v ; hierfür sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. $W_a = W_v$: Der Dampfstrahl kondensiert sich auf der Meßfläche bei der Temperatur, die die Sättigungsdruckkurve des betreffenden Metalls für gleichen Druck angibt. Die gemessene Kondensationswärme W_k ist gleich der Verdampfungswärme W_v desselben Metalls.

2. $W_a > W_v$: Bereits bei höherer Temperatur, als der Sättigungsdruckkurve entspricht, bildet sich eine Adsorptionsschicht. Bei abnehmender Temperatur und konstantem Dampfstrahlendruck erfolgt schon mit dem Niederschlag weniger Atomlagen der Übergang zur normalen Kondensation, so daß bei jeder Temperatur des Übergangsbereichs der Dampfdruck des Kondensats gleich dem Dampfstrahlendruck vor der Kondensationsfläche ist. Da aus den verwendeten Kennzeichen nicht das Auftreten der Adsorptionsschicht, sondern erst die Kondensation einer größeren Dampfmenge zu erkennen ist, wird auch hier die der Sättigungsdruckkurve entsprechende Kondensationstemperatur und -wärme gemessen. Durch Messung der Glühelatronenemission der heißen Meßfläche ließe sich jedoch bereits das Auftreten der Adsorptionsschicht feststellen.

3. $W_a < W_v$: Erst unter der dem Sättigungsdruck entsprechenden Temperatur beginnt die Bildung von Kondensationskeimen auf der Meßfläche. Sind diese jedoch in genügender Zahl entstanden, so kondensiert sich darauf der auftreffende Dampfstrahl fast vollständig, denn bei festgehaltener Temperatur und konstantem Dampfstrahlendruck nimmt beim Übergang zur normalen Kondensation der Dampfdruck des Kondensats

schnell ab, wird also weit niedriger als der Dampfstrahl-
druck. Es liegt die eingangs erwähnte „Unterkühlung“ vor. Die gemessene Kondensationstemperatur liegt unter der Temperatur, die die Sättigungsdruckkurve für gleichen Druck angibt. Nur in diesem Falle ist ein so großer Temperaturanstieg bei der Kondensation möglich, wie ihn Fig. 4 zeigt, denn die Temperatur kann bis zu dem zum gleichen Druck gehörigen Wert der Sättigungsdruckkurve ansteigen, ohne daß die stationär wieder-
verdampfende Menge die sich kondensierende überwiegt. Nur in diesem Fall weicht die Steigung der Kondensationskurven in Fig. 6—8 von der der Dampfstrahl-
druckkurven ab und ist bestimmt durch W_a . Die Kondensationstemperatur kann nicht über dem Wert der Dampfstrahl-
druckkurve für gleichen Druck liegen, denn im Fall $W_a < W_k$ kann sich nicht schon bei höherer Temperatur eine Adsorptionsschicht bilden oder gar eine größere Dampfmenge kondensieren. Daher können die Kondensationskurven die Dampfstrahl-
druckkurven nicht schneiden, sondern nur von links her in ihre Richtung einbiegen. Wo sie es dennoch tun, ist die Lage der Kurven zueinander nicht richtig bestimmt. Es ist anzunehmen, daß die Kondensationskurven, die flacher als die Sättigungsdruckkurven verlaufen und im gemessenen Bereich keinen Knick zeigen, bei höheren Drucken auch in deren Richtung einbiegen. Ferner ist möglich, daß die mit jenen parallelen Kondensationskurven bei niedrigeren Drucken in einen flacheren Verlauf übergehen.

In den meisten eingangs erwähnten Arbeiten konnte der Einfluß adsorbierter Gas- und Wasserdampfschichten nicht eliminiert werden. Auf Wolfram bilden sich leicht sehr dünne Sauerstoff-Adsorptionsschichten (bzw. Suboxydschichten), die erst durch Ausheizen über 2000°C völlig entfernt werden können¹. Da die Meßfläche nicht so hoch ausgeheizt werden konnte, ist diese Fehlerquelle auch hier nicht sicher ausgeschaltet. Immerhin stimmt die Kondensationskurve für Silber mit dem Ergebnis überein, das SAMPSON und ANDERSON² für Kondensation auf einem sauerstofffreien Wolframdraht fanden, während sie auf einem weniger gut ausgeheizten Draht weit unterkühlen mußten, bis Kondensation eintrat. Vielleicht hat bei den hier beschriebenen Messungen die häufige Kondensation und Wiederverdampfung des Metalls zur Beseitigung der störenden Schicht beigetragen. Adsorptionsschichten verschiedener Metalle auf Wolfram wurden im Zusammenhang mit der Glüh-elektronenemission eingehend untersucht³. Man fand, daß Metalle, deren Ionisierungsspannung unter dem Elektronen-Austrittspotential des Wolframs liegt, auf glühenden Wolframflächen ionisierte Adsorptions-

¹ Vgl. DE BOER, J. H.: Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen, S. 45ff. Leipzig 1937.

² SAMPSON u. ANDERSON: l. c.

³ Zusammenfassende Behandlung: DE BOER, l. c.

schichten mit großer Adsorptionswärme bilden. Dies trifft nur für einige Alkalimetalle zu, doch wird durch eine etwa monomolekulare Sauerstoffschicht des Austrittspotential so erhöht, daß die meisten Metalle ionisiert werden können (experimentell bestätigt für die Alkalimetalle, Ba und Th¹, aber auch für Cu, Bi, Ca²). Der Einfluß dieses Effekts auf die gefundenen Ergebnisse wurde nicht näher untersucht.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der sich die Kondensation des Dampfstrahls eines hochsiedenden Metalls auf einer Wolframfläche in dem für die Herstellung von Aufdampfschichten gebräuchlichen Bereich des Dampfstrahlendrucks untersuchen läßt. Das Material der Kondensationsfläche läßt sich nicht verändern. Der Einfluß störender Gas-Adsorptionsschichten kann nicht mit Sicherheit ausgeschaltet werden. Die für verschiedene Dampfstrahl drucke gemessenen Kondensationstemperaturen liegen auf Geraden im $\ln p(1/T)$ -Diagramm. Diese Geraden laufen entweder annähernd parallel den Sättigungsdruckkurven der gleichen Metalle oder flacher. Ein Teil der flacheren Kurven biegt bei höheren Temperatur- und Druckwerten in die Richtung der Sättigungsdruckkurven ein. Der Verlauf dieser Kondensationskurven läßt sich durch modellmäßige Betrachtung des Kondensationsvorgangs und durch Vergleich mit den Sättigungsdruckkurven verständlich machen. Hierzu werden Adsorptionskräfte zwischen Metalldampf und Kondensationsfläche angenommen. Der Dampfstrahl druck über dem Ofen zeigt den gleichen Temperaturverlauf wie der Sättigungsdruck desselben verdampfenden Metalls. Nach theoretischen Überlegungen stimmen bei gleicher Temperatur beide Drucke überein; der Dampfstrahl druck kann also der Sättigungsdruckkurve entnommen werden.

Herrn Professor Dr. E. MOLLWO spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und ihre ständige Förderung.

Erlangen, Institut für Angewandte Physik.

¹ Zusammenfassende Behandlung: DE BOER, I. c.

² Vgl. KINGDON, K. H.: Phys. Rev. **23**, 774 (1924).

Die Übergangswahrscheinlichkeiten einiger C I- und C II-Linien, gemessen am alkoholstabilisierten Bogen.

Von

H. MAECKER.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 13. Januar 1953.)

Zur Messung der Übergangswahrscheinlichkeiten einiger C-Linien wird der vom Verf. beschriebene, wasserstabilisierte Bogen mit Alkohol betrieben. Vom Querschnitt dieses Alkoholbogens werden in end-on-Richtung Spektralaufnahmen gemacht. Aus der Absolutintensität des auftretenden Wasserstoffatomkontinuums ergibt sich die Achsentemperatur. Die Anzahl der C- und C⁺-Teilchen als Funktion der Temperatur kann aus der chemischen Zusammensetzung des Alkohols in Verbindung mit den Massenwirkungsgesetzen berechnet werden. Aus der durch Anschluß an ein Strahlungsnormale absolut gemessenen Intensität der einzelnen Spektrallinien ergibt sich dann deren Übergangswahrscheinlichkeit.

I. Methode.

Die Wahrscheinlichkeit $A_n^m \text{ sec}^{-1}$ für den Übergang eines Atoms von einem diskreten Energiezustand in einen anderen ist mitbestimmend für die Intensität einer Spektrallinie. Diese ist bei Emission aus optisch dünner Schicht gegeben durch

$$I_L = l \int_L \varepsilon_\nu d\nu = \int_L i_\nu d\nu = \frac{1}{4\pi} A_n^m n(T) \frac{g_m}{Z(T)} e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu \cdot l. \quad (1)$$

Hierin ist ε_ν der Emissionskoeffizient bei der Frequenz ν , gemessen in erg/sec · cm³ pro Frequenz- und Raumwinkeleinheit. Ferner ist i_ν die entsprechende Intensität, $n(T)$ die Anzahl der Teilchen im cm³, g_m das statistische Gewicht des oberen Zustandes, $Z(T)$ die Zustandssumme dieser Teilchen, T die absolute Temperatur, E_m die Anregungsenergie des oberen Zustandes, l die Länge der leuchtenden Schicht, k und h die BOLTZMANNsche und PLANCKsche Konstante. Will man nun aus Gl. (1) die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Linie bestimmen, dann muß ein homogen leuchtendes Gasvolumen zur Verfügung stehen, in dem vor allem die Temperatur genau gemessen werden kann, und ferner die Teilchenzahl $n(T)$ und die Länge l bekannt ist. Darüber hinaus muß i_ν und damit I_L absolut durch Anschluß an ein Strahlungsnormale der Intensität B_ν^N gemessen werden. Für diesen Zweck eignet sich im Prinzip der vom Verfasser¹ angegebene, wasserstabilisierte Lichtbogen. Dieser

¹ MAECKER, H.: Z. Physik 129, 108 (1951).

brennt in einem Rohr, dessen Innenwandung durch einen Wasserwirbel gekühlt ist. Durch die Zentrifugalkräfte wird der Bogen genau in der Achse des Rohres gehalten. Beobachtet man das Leuchten durch eine Bohrung in einer Elektrode end on, dann stellt die Bogenachse eine lange, in Achsenrichtung völlig homogen leuchtende Schicht dar. Die kleinen Inhomogenitäten am Anfang und Ende des Bogens können bei genügend langen Bögen vernachlässigt werden. Das Leuchten dieses Bogens rührt nur von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen her, die dem von der Innen-

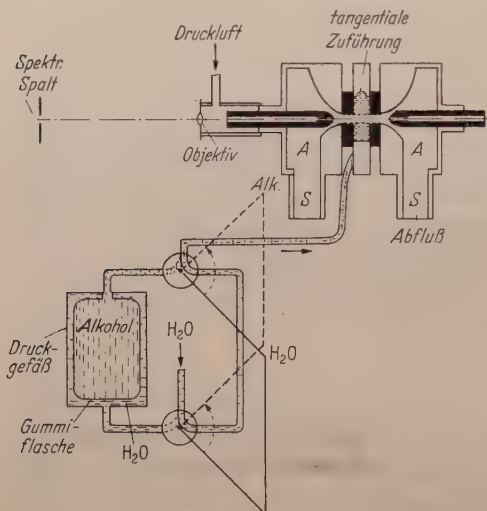


Fig. 1. Experimentelle Anordnung zum Betrieb eines wasserstabilisierten Bogens mit Alkohol.

seite des Rohres verdampften Wassers entstammen. Sollen nun Linien emittiert werden, die einem anderen Element angehören, so kommt es darauf an, dieses Element in quantitativer Menge in den Bogen einzuführen. Dieses kann dann sehr leicht geschehen, wenn an Stelle von Wasser eine Flüssigkeit benutzt wird, die dieses zu untersuchende Element in chemischer Bindung enthält. Für die Untersuchung von Kohlelinien eignet sich besonders Äthylalkohol, der außer einem Anteil Sauerstoff sechs Anteile Wasserstoff und zwei

Anteile Kohlenstoff enthält. Die Teilchenzahl $n(T)$ für C I bzw. C II resultiert dann aus der chemischen Formel für Alkohol C_2H_5OH in Verbindung mit den Massenwirkungsgesetzen. Die Temperatur kann aus dem Spektrum des Wasserstoffs nach einer der von G. JÜRGENS¹ untersuchten Methode gemessen werden.

II. Experimentelles.

Der Aufbau des Bogens ähnelt dem schon früher beschriebenen. Trotzdem sei die Wirkungsweise nochmals kurz an Hand der Fig. 1 erläutert. Die Flüssigkeit wird durch eine tangentielle Zuführung in die Kammer K mit hoher Geschwindigkeit eingeführt, wird dort in Rotation versetzt und erreicht radial die Innenwände der Bohrung von 8 mm Durchmesser in den beiden konzentrisch anschließenden Plexiglasringen. Hier bespült sie die Innenwände der Bohrungen auf spiraligen Bahnen,

¹ JÜRGENS, G.: Z. Physik **134**, 21 (1952).

erreicht dann die Auffänger *A* und kann aus den Abflußstutzen *S* abfließen. Die Auffänger sind gleichzeitig als Halter für die durchbohrten Elektroden ausgebildet. Der Durchmesser der Kohlen beträgt 14 mm, der der Bohrungen an der Spitze 4 mm und an den äußeren Enden 6 mm. Der Bogen wird zunächst bei Betrieb mit Wasser gezündet, indem ein Kohlestab von 4 mm Durchmesser durch die eine Elektrode bis zur anderen durchgeschoben und wieder zurückgezogen wird. Danach wird mit Hilfe der Umleitungsanordnung auf Alkoholbetrieb umgeschaltet. Das von der Bogenachse emittierte Licht fällt durch die Bohrung in der einen Elektrode auf einen Quarz-Flußspat-Achromaten und wird von diesem auf den Spalt eines Quarzspektrographen mit einem Prisma

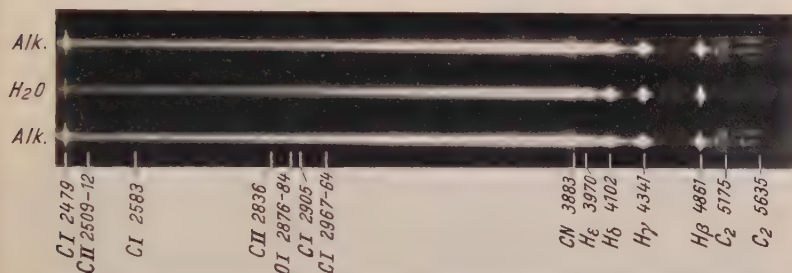


Fig. 2. End-on-Spektrogramme des Alkohol- und Wasserbogens unter gleichen Bedingungen.

(Steinheil GH) fokussiert. Um eine Absorption im Strahlengang zu vermeiden, ist der Raum zwischen Elektrode und Objektiv abgekapselt und wird durch einen schwachen Luftstrom von absorbierenden Gasen freigehalten. Die Länge des Bogens beträgt etwa 6 cm. Der Öffnungswinkel der Optik muß so klein gehalten sein, daß auch die Randstrahlen nicht mehr Gebiete verschiedener Temperatur im Bogen durchsetzen. Ein Öffnungswinkel von 1:70 war dieser Forderung angemessen. Bei der benutzten Stromstärke von 50 Amp war der Spannungsabfall beim Betrieb mit Wasser 110 V und stieg bei Betrieb mit Alkohol auf 160 V. Eine mit dieser Anordnung bei Wasser- und Alkoholbetrieb gemachte Spektralaufnahme zeigt Fig. 2. Hieran fallen eine Reihe von Unterschieden zwischen dem Wasserbogen und dem Alkoholbogen auf. Mit der Erhöhung der Spannung am Alkoholbogen gegenüber dem Wasserbogen geht eine Kontraktion des Bogens einher, die an der Verkürzung der Linie H_{β} zu erkennen ist. Die Elektronendichte im Alkoholbogen ist größer als im Wasserbogen, was sich in der größeren STARK-Effektverbreiterung der BALMER-Linien und in dem stärkeren Übergreifen des Grenzkontinuums nach Rot hin äußert. Außerdem ist die Aufspaltung von H_{β} , die bekanntlich durch die Nichtexistenz einer unverschobenen Komponente im STARK-Effekt hervorgerufen wird, beim Alkoholbogen größer als beim Wasserbogen. Die Ursache für die hohe Elektronendichte

im Alkoholbogen liegt natürlich in der niedrigeren Ionisierungsspannung von C mit 11,26 eV gegenüber 13,6 eV des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Daß außerdem die Kohlenstofflinien auftreten, dafür aber die Sauerstofflinien zurücktreten, ist selbstverständlich. Die beiden hellen Ränder des Alkoholspektrums im sichtbaren Spektralbereich oben und unten rühren von der Stirnfläche der Gegenelektrode her, vor deren Loch der Bogen und damit das Bogenspektrum zu schweben scheint.

Für quantitative Intensitätsmessungen ist auf der Platte mit dem Bogenspektrum auch noch das eines Strahlungsnormalis aufzunehmen.

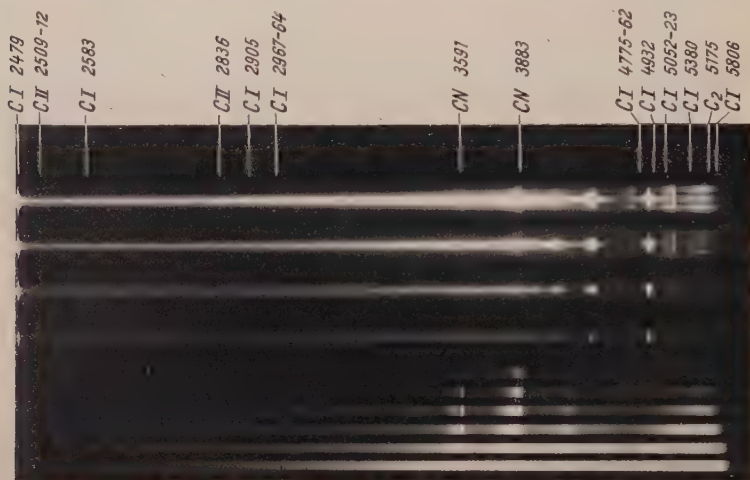


Fig. 3. Zur Auswertung bestimmte Aufnahme mit den Spektren des Alkoholbogens und des Strahlungsnormalis.

Hier hat sich die von J. EULER¹ neu durchgemessene Strahlung der Homogen-Kohlebogenanode (RINGSORFF-Kohle-Spektral II 5 mm ϕ) bestens bewährt. Sie hat eine wahre Temperatur von $3995^{\circ} \pm 20^{\circ}$ K und ein Absorptionsvermögen von 0,74 bei 4250 Å bis 0,77 bei 8500 Å.

Auf einer zur Auswertung bestimmten Platte wurden vier Alkoholbogaufnahmen, die durch einen rotierenden Sektor mit verschiedenen Winkeln abgeschwächt wurden, gemacht. Der Sektor konnte nach jeder Belichtung durch einen Handgriff auf einen anderen Winkel umgestellt werden. Für die vier Belichtungen brannte der Bogen etwa 20 sec mit Alkohol. In dieser Zeit flossen 2 Liter Alkohol durch die Apparatur nach außen und brannten in der Umgebung, was aber die Aufnahmen nicht beeinträchtigt hat. An die Stelle des Alkoholbogens trat danach das Strahlungsnormal, so daß dessen Licht den gleichen Strahlengang durchlaufen mußte, wie das des Alkoholbogens. Sechs solcher Normal-

¹ EULER, J.: Ann. Physik (6) 11, 203 (1953).

spektren mit verschiedenen Abschwächungssektoren kamen auf jede Platte. Die Belichtungszeit bei sämtlichen Einzelaufnahmen betrug 1 sec. Die Kontaktkopie eines so gewonnenen Negativs zeigt Fig. 3. Zur Auswertung wurden die Aufnahmen des Strahlungsnormals der Länge nach photometriert, so daß für jede gewünschte Frequenz die zugehörige Schwärzungskurve gezeichnet werden konnte. Die Ordinaten dieser Kurven wurden dann mit dem berechneten Zahlenwert der Intensität des Strahlungsnormals B_ν^N auf absolute Intensität geeicht. Mit diesen Schwärzungskurven zeichnet man die Photometerkurve der zu untersuchenden Linien und erhält nach Normierung der Abszisse mit der Dispersion auf richtige Frequenzeinheiten die absoluten Intensitäten innerhalb der Linie über der Frequenz ν . Die Fläche unter dieser Kurve ist dann das Integral $\int_L i_\nu d\nu$.

III. Theoretisches.

Die Teilchenzahl $n(T)$ läßt sich aus folgenden Gleichungen berechnen, in denen davon Gebrauch gemacht ist, daß die relative Zusammensetzung der Atome der Formel für Alkohol C_2H_5OH entspricht, ferner, daß der Druck 1 Atm = 10^6 CGS beträgt, und schließlich, daß sich für jede Temperatur ein durch die SAHASche Gleichung gegebenes Teilchenverhältnis zwischen den geladenen und ungeladenen Teilchen einstellt (p = Partialdruck, P = Gesamtdruck = 10^6 CGS):

$$P = p_H + p_{H^+} + p_C + p_{C^+} + p_O + p_{O^+} + p_e, \quad (2)$$

$$p_e = p_{H^+} + p_{O^+} + p_{C^+}, \quad (3)$$

$$\frac{p_H + p_{H^+}}{p_O + p_{O^+}} = 6; \quad \frac{p_C + p_{C^+}}{p_O + p_{O^+}} = 2, \quad (4, 5)$$

$$\frac{p_C p_e}{p_C} = S_C(T); \quad \frac{p_{O^+} p_e}{p_O} = S_O(T); \quad \frac{p_{H^+} p_e}{p_H} = S_H(T) \quad (6, 7, 8)$$

mit

$$S_n(T) = \frac{p_{n^+} p_e}{p_n} = \frac{2Z_{n^+}}{Z_n} \cdot \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (kT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{E_i^n - \Delta E_i}{kT}}. \quad (9)$$

Hinzu kommt, daß die Ionisierungsenergie E_i^n um einen Betrag

$$\Delta E_i = 7 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{n_e} \text{ eV} \cdot \text{cm}^\dagger \quad (10)$$

zu erniedrigen ist. Dieses Gleichungssystem kann durch Iteration aufgelöst werden und liefert die Anzahl jeder Teilchenart als Funktion der Temperatur. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Fig. 4 graphisch

[†] UNSÖLD, A.: Z. Astrophysik 24, 355 (1948).

dargestellt. Unter anderem erkennt man daraus, daß der Kohlenstoff der Hauptlieferant von Elektronen ist.

Die Temperaturmessung wird man zweckmäßig durch Absolutmessung entweder der Gesamtintensität von H_β oder der Intensität des

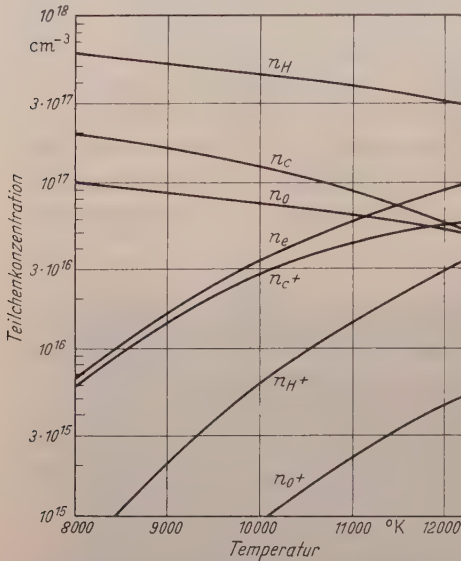


Fig. 4. Zahl der Teilchen je cm^3 als Funktion der Temperatur für die Ausgangssubstanz Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei $P = 1 \text{ Atm.}$

H -Kontinuums einschließlich des BALMER-Grenzkontinuums an einer bestimmten Stelle vornehmen. Während bei H_β der verhältnismäßig große Intensitätsunterschied zwischen Linienspitze und dem Untergrund und ferner die Schwierigkeit in der Festlegung des Untergrundes unter dem breiten Fuß dieser Linie Nachteile dieser Methode darstellen, ist bei der Messung am H -Kontinuum die Festlegung des von C und O herrührenden Untergrundes an dieser Stelle eine Schwierigkeit. Wir haben der letzteren Methode den Vorzug gegeben. Dabei wird der Untergrund unter dem BALMER-Kontinuum durch Extrapolation des Kontinuums zwischen den BALMER-Linien

bis zum BALMER-Kontinuum hin gefunden. Die so gewonnene absolute Intensität des reinen H -Kontinuums i_H ist mit der Temperatur verknüpft durch die Beziehung¹

$$\varepsilon_H = \frac{i_H}{l} = \frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m \cdot e^{10}}{c \cdot h^6} \cdot \frac{2h}{c^2} n_H(T) \left\{ \sum_{n=2}^{n=4} \frac{e^{u_n}}{n^3} + \frac{e^{u_5}}{2u_1} \right\} e^{-\frac{E_i^H + h\nu}{kT}} \quad (11)$$

$$= 4,13 \cdot 10^{-18} n_H(T) \left\{ \right\} e^{-\frac{E_i^H + h\nu}{kT}}$$

mit

$$u_n = \frac{Rhc/n^2}{kT} \quad \text{und} \quad u_1 = \frac{E_i^H}{kT}$$

Fig. 5 gibt den nach Gl. (11) berechneten Verlauf des Emissionskoeffizienten bei 3900 \AA wieder. Die außerordentliche Steilheit dieser Kurve gewährleistet auch bei einer etwas fehlerhaften Messung der Kontinuumsintensität eine sehr genaue Temperaturfestlegung.

¹ UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären, S. 119. Berlin: Springer 1938.

Die Genauigkeit des ganzen Verfahrens zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten kann man übersehen, wenn man die Gl. (1) nach A_n^m auflöst:

$$A_n^m = \frac{I_L Z(T) e^{\frac{E_m}{kT}}}{n(T) g_m h \nu \cdot l} \quad (12)$$

Zunächst könnte die e -Funktion den Eindruck erwecken, als ob die Genauigkeit von A_n^m unter dem empfindlichen Einfluß von T sehr zu leiden hätte. Andererseits wird aber die Temperatur nach Gl. (11) durch eine ähnliche Exponentialfunktion aus der Kontinuumsintensität bestimmt, so daß ein etwa linearer Zusammenhang zwischen A_n^m und i_H die e -Funktion in Gl. (12) ersetzt. Bei der folgenden Fehlerabschätzung können wir den Gang der Zustandssumme und der Teilchenzahlen gegenüber dem Gang der e -Funktionen mit der Temperatur vernachlässigen. Dann gilt für die Temperaturmessung nach Gl. (11), wenn wir in der Summe nur das BALMER-Kontinuum mit $n=2$ als die Hauptkomponente von i_H berücksichtigen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta i_H}{i_H} &= \frac{E_m^H}{kT} \cdot \frac{\Delta T}{T} \\ \text{mit} \quad E_m^H &= E_i + h\nu - R h c / 4. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

E_m^H ist die Energie des Ausgangszustandes für die Emission des Lichtquants $h\nu$ im BALMER-Grenzkontinuum.

Mit $E_m^H = 13,3$ eV im übergreifenden Teil des BALMER-Grenzkontinuums bei 3900 Å und $T = 11500^\circ$ wird $E_m^H/kT = 13$, so daß ein Fehler von 10% in i_H bei der Temperatur nur einen solchen von 0,7% oder 80° bewirkt. Für den Fehler von A_n^m gilt unter den gleichen Voraussetzungen

$$\frac{\Delta A_n^m}{A_n^m} = \frac{\Delta I_L}{I_L} + \frac{E_m^H}{kT} \frac{\Delta T}{T} \quad (14)$$

und mit Gl. (13)

$$\frac{\Delta A_n^m}{A_n^m} = \frac{\Delta I_L}{I_L} + \frac{E_m}{E_m^H} \frac{\Delta i_H}{i_H} \quad (15)$$

Man sieht also, daß für $E_m \approx E_m^H$ der Fehler des Kontinuums linear in den Fehler der Übergangswahrscheinlichkeit eingeht. Für Linien mit

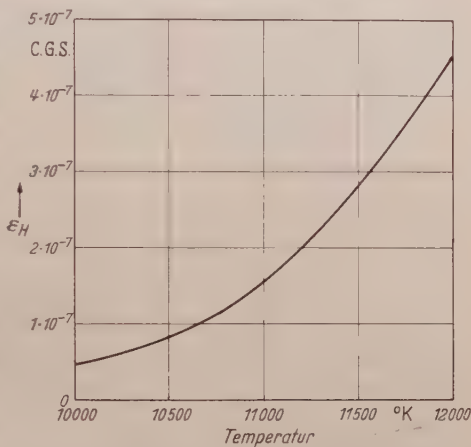


Fig. 5. Emissionskoeffizient des Wasserstoffkontinuums als Funktion der Temperatur im übergreifenden Teil des BALMER-Kontinuums bei 3900 Å.

kleinerer Anregungsenergie liegen die Verhältnisse noch günstiger, für hoch angeregte, wie z. B. für die C II-Linien dagegen ungünstiger. Setzt man für $\Delta i_H/i_H$ einen Fehler von 10% an — auf jeder Platte war nur ein Spektrum für diese Auswertung geeignet —, für $\Delta I_L/I_L$ dagegen 5%, da die Linienintensitäten oft auf zwei Spektren einer Platte ausgemessen werden konnten, dann kann man aus Gl. (15) zusammen mit den Anregungsenergien E_m einen theoretischen Fehler berechnen, der in Tabelle 2 der Ergebnisse eingetragen ist.

IV. Ergebnisse.

Von der beschriebenen Art wurden eine Reihe von Aufnahmen gemacht, von denen die drei besten zur Auswertung gelangten. In Tabelle 1 sind die für diese Aufnahmen geltenden Daten zusammengestellt. Zur Ermittlung der Übergangswahrscheinlichkeiten wurden die Linienintensitäten und die Temperaturen nach Vorschrift der Gl. (1) verarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 niedergelegt. Die Wellenlängen sind den Tabellen von G. R. HARRISON¹ entnommen, die Terme stammen aus dem Werk von CH. E. MOORE². Aus den A_n^m -Werten sind auch die Absorptions-Oszillatorenstärken f_{mn} gemäß der Beziehung

$$f_{mn} = \frac{m c^3 g_m}{8 \pi^2 e^2 \nu^2 g_n} A_n^m \quad (16)$$

errechnet. Die in der Rubrik Streufehler angegebenen Zahlen sind aus der Mittelung der Übergangswahrscheinlichkeiten aus den verschiedenen Aufnahmen berechnet worden. Er stimmt größenordnungsmäßig mit dem theoretischen Fehler überein. Die sehr starke Linie 2479 Å ist nicht ausgemessen worden, weil die Möglichkeit der Selbstabsorption nicht ausgeschlossen ist. Die übrigen Linien sind davon sicher frei, weil nach Messungen von G. JÜRGENS (l. c.) sogar die intensive H_β nicht durch Absorption geschwächt wird. Die von G. SHENSTONE³ entdeckten Resonanzlinien, die Interkombination $2s^2 2p^2 {}^3P_{1,2} - 2s 2p^3 {}^5S_2^0$ bei $\lambda = 2967 - 5$ Å sind zwar einwandfrei zu erkennen, waren aber zur Auswertung zu schwach.

Zusammenfassung.

Der schon früher beschriebene wasserstabilisierte Bogen eignet sich im Prinzip zur Messung von Übergangswahrscheinlichkeiten, da er bei end-on-Beobachtungen in Achsenrichtung eine völlig homogen leuchtende Schicht bietet. Es ist nur erforderlich, das zu untersuchende Element

¹ HARRISON, G. R.: Wavelength Tables. New York: John Wiley & Sons.

² MOORE, CH. E.: Atomic Energy Levels, Circular of National Bureau of Standards 467. 1949.

³ SHENSTONE, G.: Phys. Rev. **72**, 411 (1947).

Tabelle 1.

Nr.	λ [cm.]	Kontinuum i_{3900}^{gas}	Untergrund i_u	H-Kontinuum $i_H = i_{\text{gas}} - i_u$	$\epsilon_H = \frac{i_H}{I}$	T
I	6,15	$22,5 \cdot 10^{-7}$	$10,8 \cdot 10^{-7}$	$11,7 \cdot 10^{-7}$	$1,91 \cdot 10^{-7}$	11155°K
II	5,95	$29,5 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$19,9 \cdot 10^{-7}$	$3,35 \cdot 10^{-7}$	11670°K
III	5,95	$24,5 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$17,0 \cdot 10^{-7}$	$2,85 \cdot 10^{-7}$	11315°K

Tabelle 2.

λ [Å]	Ion Grad	Unterer Term	Oberer Term	E_m [cm $^{-1}$]	g_m	A_n^m	g_n	f_n^m	Streu- fehler	Theo- retischer Fehler	Bemerkungen
5806	CI	$2s^2 2p^3 {}^3D_{3,2,1}^0$	$2s^2 2p({}^2P^0) 4p^3 P_{0,1,2}$	81311—44	9	$0,17 \cdot 10^6$	15	$0,53 \cdot 10^{-3}$	10%	13%	
5380	CI	$2s^2 2p({}^2P^0) 3s^1 P_1^0$	$2s^2 2p({}^2P^0) 4p^1 P_1^0$	80563	3	$0,71 \cdot 10^6$	3	$3,12 \cdot 10^{-3}$	15%	13%	
5052	CI	$2s^2 2p({}^2P^0) 3s^1 P_1^0$	$2s^2 2p({}^2P^0) 4p^1 D_2$	81770	5	$0,86 \cdot 10^6$	3	$5,6 \cdot 10^{-3}$	4%	13%	
5042—39	CI	$2s^2 2p({}^2P^0) 3s^3 P_{0,1,2}^0$	$2s^2 2p({}^2P^0) 4p^3 D_{1,2,3}$	80173—222	15	$0,15 \cdot 10^6$	9	$0,97 \cdot 10^{-3}$	6%	13%	
4932	CI	$2s^2 2p({}^2P^0) 3s^1 P_{1,2}^0$	$2s^2 2p({}^2P^0) 4p^1 S_0$	82252	1	$1,5 \cdot 10^6$	3	$1,8 \cdot 10^{-3}$	5%	13%	
4775—62	CI	$2s^2 2p({}^2P^0) 3s^3 P_{0,1,2}^0$	$2s^2 2p({}^2P^0) 4p^3 P_{0,1,2}$	81311—44	9	$0,52 \cdot 10^6$	9	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6%	13%	Mit theor. Verh. 5:3:1 A_n^m
2905	CI	$2s^2 2p({}^2P^0) 3p^3 P_{0,1,2}$	$2s^2 2p^3 {}^3S_1^0$	105800	3	$0,87 \cdot 10^6$	9	$0,37 \cdot 10^{-3}$	10%	15%	$1,00 \cdot 10^6$
						$0,67 \cdot 10^6$		$0,28 \cdot 10^{-3}$	10%	15%	$0,60 \cdot 10^6$
2836—37	CII	$2s^2 2p^2 {}^2S_{1,2}$	$2s^2 ({}^1S) 3p^2 P_{1/2,3/2}^0$	131724—35	6	$0,26 \cdot 10^6$	2	$0,11 \cdot 10^{-3}$	20%	15%	$0,20 \cdot 10^6$
2583	CI	$2s^2 2p^2 {}^2S_0$	$2s^2 2p({}^2P^0) 3s^3 P_1^0$	60353	3	$0,35 \cdot 10^6$	1	$1,3 \cdot 10^{-5}$	25%	18%	
						$0,35 \cdot 10^4$	1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	10%	11%	Mit theor. Verh. 6:5 A_n^m
2512	CII	$2s^2 2p^2 {}^2P_{3,2}$	$2p^3 {}^2D_{5/2}^0$	150462	6	$0,95 \cdot 10^6$	4	$1,4 \cdot 10^{-1}$	25%	20%	$0,97 \cdot 10^6$
2509	CII	$2s^2 2p^2 {}^2P_{1,2}$	$2p^3 {}^2D_{3/2}^0$	150467	4	$0,83 \cdot 10^6$	2	$1,6 \cdot 10^{-1}$	25%	20%	$0,81 \cdot 10^6$

in quantitativer Menge in den Bogen einzuführen. Am besten gelingt dies dadurch, daß an Stelle des Wassers eine Flüssigkeit verwendet wird, die das Zusatzelement in chemischer Bindung enthält. Im Fall des Kohlenstoffs ist Alkohol sehr geeignet. Zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten von Kohlenstofflinien werden die Intensitäten durch Anschluß an ein Strahlungsnormal ihrem Absolutbetrage nach gemessen, die Temperatur in der Bogenachse durch Absolutmessung der Intensität des Wasserstoffkontinuums ermittelt und die Teilchenzahlen aus der chemischen Zusammensetzung des Alkohols und den Massenwirkungsgesetzen berechnet. Nach der Gleichung für Linienintensitäten ergeben sich dann die Übergangswahrscheinlichkeiten. Wenn auch die Genauigkeit noch keinen sehr hohen Grad erreicht hat, so werden die Ergebnisse doch für viele Zwecke, insbesondere für Temperaturmessungen an anderen Lichtquellen brauchbar sein.

Den Siemens-Reiniger-Werken in Erlangen, insbesondere Herrn Dr. ZIMMER, bin ich für die Erlaubnis zur Benutzung des Registrierphotometers zu großem Dank verpflichtet.

Erlangen, Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke.

Versetzungen in anisotropem Material.

Von

G. LEIBFRIED.

Mit 9 Figuren im Text.

(Eingegangen am 20. Januar 1953.)

Das elastische Verschiebungsfeld einer beliebigen Versetzungslinie läßt sich auch in anisotropen Medien, genau wie im isotropen Fall, durch ein Linienintegral oder durch ein Flächenintegral darstellen. Zur bequemeren Behandlung eines nicht-isotropen Materials wird eine Näherung benutzt, welche noch die Abweichungen erster Ordnung vom isotropen Verhalten umfaßt. Diese Näherung liefert elementare Funktionen für die Beiträge eines Linienelements der Versetzungslinie zu den Verschiebungen. Zur Illustration werden Schraubenversetzungen und Stufenversetzungen, sowie deren Wechselwirkungen, in hexagonalen und kubischen Kristallen behandelt.

1. Einleitung.

In den meisten Fällen ist bisher in der Theorie der plastischen Verformung von Einkristallen angenommen worden, daß man das Material in guter Näherung als elastisch isotrop behandeln kann. Tatsächlich aber zeigen die meisten Metalle starke Anisotropie. Die Vermutung liegt nahe, daß die anisotropen Effekte einen Einfluß auf die plastische Verformung haben müssen. Die plastische Deformation wird durch eine Bewegung von Versetzungen in dem verformten Material beschrieben. Eine zentrale Rolle spielt dabei die gegenseitige Wechselwirkung der Versetzungen. Die charakteristischen Eigenschaften der Versetzungen wie Gleitebene und Gleitrichtung werden im wesentlichen durch die atomistische Struktur des Materials bestimmt. Die Wechselwirkung wird durch das elastische Verhalten des Kristalls vermittelt. Auch bei Kristallen gleicher atomistischer Struktur wird man daher feinere Unterschiede bemerken, die durch die Abweichungen vom isotropen Verhalten bedingt werden. ESHELBY¹ hat die exakte Lösung für eine Stufenversetzung in einem Material beliebiger Symmetrie gegeben. BURGERS² hat für kubische Symmetrie Näherungslösungen diskutiert. Bisher fehlen weitere Ansätze, um andere Versetzungstypen oder gar beliebige Versetzungslinien für beliebige Symmetrie zu beschreiben. Schon in dem

¹ ESHELBY, I. D.: Phil. Mag. **40**, 903 (1949).

² BURGERS, J. M.: Proc. Acad. Amsterdam **42**, 378 (1939).

einfachen Fall der Stufenversetzung läßt sich zwar die Versetzungsstruktur durch elementare Funktionen darstellen, die Lösung jedoch ist ziemlich kompliziert und nicht einfach zu diskutieren. Zudem ist das ESHELBYSche Verfahren auf den Spezialfall einer geradlinigen Stufenversetzung, das BURGERSsche auf kubische Symmetrie zugeschnitten. Für eine Übersicht über die anisotropen Effekte wird es zunächst genügen, die Abweichungen vom isotropen Verhalten nur in erster Näherung zu erfassen. Wenn der Einfluß der Anisotropie nicht zu stark ist, so wird man mit dieser Näherung jedenfalls einen Überblick auf die zu erwartenden Effekte und deren Größenordnung bekommen.

Es ist daher zweckmäßig, zunächst in geeigneter Weise mittlere (isotrope) elastische Konstanten für anisotrope Kristalle zu definieren. Die Abweichungen von den mittleren Konstanten werden als klein behandelt, d. h. quadratische Glieder in den Abweichungen werden vernachlässigt. In Abschn. 2 werden die benötigten Grundlagen der elastischen Theorie für anisotrope Medien zusammengestellt, ferner wird dort die Mittelwertbildung der elastischen Größen behandelt. Im 3. Abschnitt findet sich die allgemeine Darstellung einer Versetzung durch Flächen- oder Linienintegrale für den anisotropen Fall. Die obige Näherung gestattet, die Anteile eines Linienelements einer Versetzungslinie an den Verschiebungen oder Spannungen durch elementare Funktionen auszudrücken. Speziell diskutiert werden aber nur Stufen- und Schraubenversetzungen und deren Wechselwirkungen für kubische und hexagonale Kristalle (Abschn. 4 und 5), die sich weitgehend gemeinsam behandeln lassen. Der BURGERS-Vektor liegt dabei immer in Richtung der dichtest besetzten Gittergeraden. In diesem Fall werden die Darstellungen besonders einfach. Die Wechselwirkung zwischen Stufenversetzungen zeigt bei kubischer Symmetrie in den behandelten Fällen (Cu, Ag, Au, Al, Pb, Ge) nur wenig Abweichung vom isotropen Verhalten; in hexagonalen Kristallen (Zn, Cd) wird die Wechselwirkung in der Gleitebene nur wenig berührt, die anziehenden Kräfte, die bei der Bildung von Korngrenzen oder Deformationsbändern entscheidend sind, werden dagegen stark reduziert (Abschn. 5). Bei Schraubenversetzungen (Abschn. 4) wirkt die Anisotropie in dem Sinne, daß neben den im isotropen Fall allein vorhandenen Radialkräften (in Richtung der Verbindungslinie) zwischen zwei parallelen Schraubenversetzungen auch merkliche Tangentialkräfte auftreten können.

Die hier behandelten einfachen Fälle lassen noch nicht erkennen, in welcher Weise die Anisotropie die plastische Verformung grundsätzlich beeinflusst. Jedoch wird man die anisotropen Effekte in jedem detaillierten Modell der plastischen Deformation mit der hier vorgeschlagenen Näherung in relativ einfacher Weise abschätzen können.

2. Zusammenstellung der benötigten Grundlagen der Elastizitätstheorie.

Die grundlegenden Größen zur Beschreibung des elastischen Verhaltens eines Kristalls sind¹:

Die Komponenten s_n des Vektors der elastischen Verschiebung, die Komponenten des Verzerrungstensors ε_{nm} und die des Spannungstensors σ_{ik} . Alle drei Größen sind Funktionen der rechtwinkligen Koordinaten x_j . Der Verzerrungstensor ist durch die Gleichung

$$\varepsilon_{nm} = \frac{1}{2} \{s_{nm} + s_{m'n}\}$$

mit den Verschiebungen verknüpft.

Die Materialeigenschaften des Kristalls werden durch einen 4-stufigen elastischen Tensor T_{nm}^{ik} beschrieben. Dieser ist durch den Zusammenhang zwischen Spannungen und Verzerrungen definiert.

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ik} &= T_{nm}^{ik} \varepsilon_{nm} \\ \text{oder auch} \\ \sigma_{ik} &= T_{nm}^{ik} s_{n|m} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Spannungen und Verzerrungen sind symmetrische Tensoren, die Komponenten des elastischen Tensors ändern sich nicht, wenn man die oberen, bzw. unteren Indizes unter sich und wenn man das obere Indexpaar mit dem unteren Paar vertauscht.

Die einzelnen Komponenten von T sind mit den elastischen Konstanten $c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha}$ ($\alpha, \beta = 1, \dots, 6$) in der VOIGTSchen Schreibweise identisch. Der Zusammenhang ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Es ist speziell im hexagonalen Fall

$$c_{11} = c_{22}; \quad c_{33}; \quad c_{44} = c_{55}; \quad c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}); \quad c_{12}; \quad c_{13} = c_{23}, \quad (2a)$$

im kubischen Fall

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}; \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}; \quad c_{12} = c_{13} = c_{23}. \quad (2b)$$

Alle anderen Elemente verschwinden. Für den isotropen Körper gilt neben den kubischen Relationen noch die Beziehung:

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}). \quad (2c)$$

¹ Die lateinischen Indizes durchlaufen die Zahlen 1, 2, 3. Über einen zweifach vorkommenden Index ist zu summieren. Für eine Ableitung nach den Koordinaten z.B. $\partial s_n / \partial x_m$ benutzen wir die Abkürzung $s_{n|m}$.

Tabelle 1.

$T_{lm}^{ik} \rightarrow$	11	22	33	23	13	12
11	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}
22	c_{21}	c_{22}	c_{23}	c_{24}	c_{25}	c_{26}
33	c_{31}	c_{32}	c_{33}	c_{34}	c_{35}	c_{36}
23	c_{41}	c_{42}	c_{43}	c_{44}	c_{45}	c_{46}
13	c_{51}	c_{52}	c_{53}	c_{54}	c_{55}	c_{56}
12	c_{61}	c_{62}	c_{63}	c_{64}	c_{65}	c_{66}

Die Beziehungen (2a, b) gelten nur für ein ausgezeichnetes Bezugssystem. Im kubischen Fall müssen die Achsen des Bezugssystems parallel zu den Kanten der kubischen Elementarzelle liegen, im hexagonalen Fall ist die x_3 -Richtung die der 6-zähligen Symmetrieachse. Bei Wahl eines anderen, gegen das kristallographisch definierte Achsenkreuz gedrehten Bezugssystems transformieren sich die T_{lm}^{ik} gemäß den Vorschriften der Transformation von Tensoren bei Drehungen.

Man kann den elastischen Tensor in einen isotropen (\bar{T}) und einen anisotropen Anteil (δT) zerlegen. Der isotrope Anteil wird dadurch definiert, daß T bei festem Bezugssystem über alle möglichen Kristallorientierungen gemittelt wird, d.h. die Mittelung erfolgt über alle T , die aus einem gegebenen T durch eine beliebige Drehung hervorgehen¹. Das Ergebnis muß ein Tensor mit isotropen Eigenschaften sein. Da in die Mittelwertbildung die Koeffizienten von T linear eingehen, so muß sich \bar{T} durch die linearen Invarianten von T ausdrücken lassen. T besitzt auf Grund seiner Symmetrieeigenschaften zwei unabhängige lineare Invarianten J_1 und J_2 , die durch

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= T_{mm}^{ll} = \sum_{\alpha, \beta=1 \dots 3} c_{\alpha\beta} \\ J_2 &= T_{ml}^{ml} = \sum_{\alpha=1 \dots 3} c_{\alpha\alpha} + 2 \sum_{\alpha=4 \dots 6} c_{\alpha\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

gegeben sind. Die Gln. (3) müssen auch für die gemittelten, d.h. isotropen, elastischen Konstanten² $\bar{c}_{\alpha\beta}$ gelten, also

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= 3\bar{c}_{11} + 6\bar{c}_{12} \\ J_2 &= 3\bar{c}_{11} + 6\bar{c}_{44} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Mit Hilfe von (4) und (2c) folgt dann:

$$\left. \begin{aligned} \bar{c}_{11} &= \frac{1}{30} \{2J_1 + 4J_2\} \\ \bar{c}_{12} &= \frac{1}{30} \{4J_1 - 2J_2\} \\ \bar{c}_{44} &= \frac{1}{30} \{3J_2 - J_1\} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

¹ Die gleiche Art der Mittelung ist von W. VOIGT [Wiedemanns Ann. **38**, 573 (1889)] seinerzeit dazu benutzt worden, um die elastischen Konstanten eines isotropen Kristallgemenges zu definieren. Die Mittelwertbildung ist dort explizit ausgeführt. Die Art der Mittelwertbildung ist nicht eindeutig festgelegt. Man kann andere Mittelwertbildungen definieren. Es ist auch möglich, von vorneherein geeignet erscheinende mittlere Konstante festzulegen, ohne sich auf einen mathematisch definierten Mittelungsprozeß einzulassen. Ein Fall, wo die hier vorgeschlagene Mittelung offenbar nicht besonders vorteilhaft ist, ist Mg (vgl. Anhang, Tabelle 9, sowie die Fußnote 1, S. 39). Die obige Mittelwertbildung zeichnet sich dadurch aus, daß $\delta T_{lm}^{ik} \cdot \delta T_{lm}^{ik}$ minimal ist.

² Aus der Invarianz von \bar{T} gegen infinitesimale Drehungen lassen sich auch die Beziehungen (2b) und (2c) leicht erkennen.

Mit $\bar{c}_{\alpha\beta}$ bezeichnen wir im folgenden die gemittelten elastischen Konstanten, mit $\delta c_{\alpha\beta} = c_{\alpha\beta} - \bar{c}_{\alpha\beta}$ die Abweichungen vom Mittelwert.

Die elastischen Gleichungen lauten für den statischen Fall

$$\sigma_{ik'l} + \kappa_i = 0 \quad (6a)$$

oder auch

$$T_{nm}^{ik} \cdot s_{nmk}(\mathbf{r}) + \kappa_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (6b)$$

falls zu den Spannungen noch Volumenkräfte mit der Dichte κ_i hinzukommen. [$\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ ist der Ortsvektor.]

Spezialisiert man die Kraftdichte in Gl. (6b), daß sie eine Einzelkraft beschreibt, welche im Nullpunkt des Koordinatensystems in Richtung der l -Achse angreift, so hat man für die Kraftdichte

$$\kappa_i(\mathbf{r}) = \delta_{il} \cdot \delta(\mathbf{r}) \quad (7)$$

anzusetzen. [δ_{il} ist das KRONECKERSche Symbol, $\delta(\mathbf{r}) = \delta(x_1) \delta(x_2) \delta(x_3)$ ist die DIRACsche δ -Funktion.] Die Verschiebungen S_{nl} , welche durch diese Einzelkraft erzeugt werden¹, genügen dann der Gleichung

$$T_{nm}^{ik} \cdot S_{nlmk}(\mathbf{r}) + \delta_{il} \cdot \delta(\mathbf{r}) = 0. \quad (8)$$

Für die durch

$$S_{nl}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{S}_{nl}(\mathbf{k})$$

(9)

definierten FOURIER-Transformierten $\tilde{S}_{nl}(\mathbf{k})$ von $S_{nl}(\mathbf{r})$ gilt dann²

$$T_{nm}^{ik} \cdot k_m \cdot k_k \cdot \tilde{S}_{nl} = \delta_{il}. \quad (10)$$

Mit der Bezeichnung³

$$t_{in}(\mathbf{k}) = T_{nm}^{ik} \cdot k_m \cdot k_k \quad (11)$$

wird

$$t_{in} \tilde{S}_{nl} = \delta_{il}. \quad (12)$$

\tilde{S}_{nl} sind also die Komponenten der zur Matrix t_{nl} reziproken Matrix t_{nl}^{-1}

$$\tilde{S}_{nl} = t_{nl}^{-1}. \quad (13)$$

Mit t_{nl} sind auch t_{nl}^{-1} , \tilde{S}_{nl} sowie S_{nl} symmetrisch in n, l .

¹ Die Funktionen S_{nl} bilden ein System von GREENSchen Funktionen für die elastischen Gleichungen im unendlichen Raum.

² Für $\delta(\mathbf{r})$ ist die FOURIER-Entwicklung

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3); \mathbf{k}\cdot\mathbf{r} = k_i x_i; d\mathbf{k} = dk_1 dk_2 dk_3).$$

³ Die Matrix t_{ik} bestimmt auch den Zusammenhang zwischen den Frequenzen, bzw. Polarisationsrichtungen und Ausbreitungsvektor \mathbf{k} ebener elastischer Wellen. Macht man für eine ebene Welle den Ansatz $s_n(\mathbf{r}) = a_n e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$, so liefert die Säkulargleichung $t_{in} a_n = \rho \omega^2 a_i$ die Eigenfrequenzen ω und die zugehörigen Polarisationsvektoren a_i . (ρ ist die Dichte.)

Im isotropen Fall ist

$$t_{ln} = c_{44} \cdot k^2 \cdot \delta_{ln} + (c_{11} - c_{44}) k_l k_n \quad (14)$$

und

$$t_{ln}^{-1} = \frac{1}{c_{44}} \frac{1}{k^2} \delta_{ln} + \frac{1}{c} \frac{k_l k_n}{k^4} \quad \text{mit} \quad c = \frac{c_{44} \cdot c_{11}}{c_{44} - c_{11}}. \quad (15)$$

$\tilde{S}_{nl} = t_{nl}^{-1}$ enthält im Nenner die Determinante von t_{nl} , eine homogene Funktion 6. Grades in den Komponenten von \mathfrak{k} , deren Koeffizienten durch die elastischen Konstanten bestimmt sind. Eine direkte Integration von (9) ist daher schwierig und führt zudem auf nichtelementare Funktionen. Für den Fall nicht zu großer Abweichungen vom isotropen Verhalten läßt sich eine Näherung angeben, bei der die \mathfrak{k} -Integration elementar ausführbar ist. Zerlegt man nämlich mit T auch t in einen isotropen und einen anisotropen Anteil

$$T = \bar{T} + \delta T; \quad t = \bar{t} + \delta t, \quad (16a)$$

$$\bar{t}_{nl} = \bar{T}_{lq}^{np} k_p k_q; \quad \delta t_{nl} = \delta T_{lq}^{np} k_p k_q, \quad (16b)$$

so ist bei kleiner Anisotropie eine erste Näherung¹ für die Reziproke von t :

$$\left. \begin{aligned} t^{-1} &= \bar{t}^{-1} - \bar{t}^{-1} \delta t \bar{t}^{-1} \\ \text{oder ausgeschrieben} \quad t_{nl}^{-1} &= \bar{t}_{nl}^{-1} - \bar{t}_{ns}^{-1} \delta t_{st} \bar{t}_{tl}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Die \bar{t}_{nl} und \bar{t}_{nl}^{-1} haben die in den Gln. (14), (15) angegebene Form, wenn man dort die gemittelten elastischen Konstanten einsetzt. Daher enthält nun t^{-1} im Nenner nur noch Potenzen von k^2 und die entsprechenden Integrationen in (9) können elementar ausgeführt werden².

¹ Die allgemeine Form der Reziproken einer Matrix $t = \bar{t} + \delta t$ ist:

$$t^{-1} = \bar{t}^{-1} \cdot \frac{1}{1 + \delta t \cdot \bar{t}^{-1}}.$$

In der Reihenentwicklung von $\frac{1}{1 + \delta t \cdot \bar{t}^{-1}} = 1 - \delta t \cdot \bar{t}^{-1} + \dots$ sind nur die ersten beiden Glieder benutzt. Man kann sich auch unmittelbar davon überzeugen, daß nach der obigen Darstellung $t^{-1} \cdot t$ bis auf quadratische Glieder in δt gleich der Einheit ist.

² Es ist mit

$$A_n = \frac{1}{\pi^2} \int \frac{e^{i\mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}}}{k^{2n}} \cdot d\mathfrak{k}; \quad A_1 = \frac{2}{r}; \quad A_2 = -\frac{r'}{r^2}; \quad A_3 = \frac{r^3}{12}; \quad A_4 = -\frac{r^4}{360} \text{ usw.}$$

A_1 ist bekannt, ferner ist immer $-AA_n = A_{n-1}$ (Δ LAPLACE-Operator). Die S_{nl} können dann durch die A_n und Differentiationen dargestellt werden.

3. Versetzungen im anisotropen Material.

Eine Versetzung ist definiert¹ durch ihre Versetzungslinie (Fig. 1, Linie C) mit Umlaufssinn und durch ihren BURGERS-Vektor $b = (b_1, b_2, b_3)$. Ein voller Umlauf um die Versetzungslinie (Rechtsschraube zusammen mit dem Umlaufssinn von C) ergibt eine Verschiebungsdifferenz von $-b$. Man kann sich diese Versetzung elastisch so erzeugt denken, daß man einen Spalt längs einer durch C berandeten Fläche F in das Material schneidet (Fig. 1). (C und die Normalenrichtung der Fläche bilden eine Rechtsschraube.) Die in Normalenrichtung liegende Fläche des Spaltes wird um b verschoben, während die andere Spaltfläche fest bleibt (Fig. 2). Das die Aufweitung des Spaltes hindernde Material muß vor

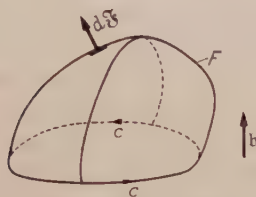


Fig. 1. Zur Definition einer Versetzung.



Fig. 2. Elastische Erzeugung einer Versetzung.

der Verschiebung entfernt werden, fehlendes Material wird nach der Aufweitung ergänzt. Danach denke man sich das Material längs der beiden Spaltflächen verlötet. Das resultierende Verschiebungs- und Spannungsfeld definiert die durch C und b gegebene Versetzung. Es hängt von der speziellen Lage der Fläche F nicht mehr ab und ist singulär in der Versetzungslinie.

Mit Hilfe der in Abschn. 2 definierten Verschiebungen $S_{nl}(\mathbf{r})$ einer Einzelkraft läßt sich das Verschiebungsfeld einer beliebigen Versetzung in einfacher Weise durch ein Oberflächenintegral über die Fläche F darstellen¹:

$$s_n(\mathbf{r}) = \int_F d\bar{F}_k \cdot b_i T_{lm}^{ik} \cdot S_{nl|\bar{m}}(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) \quad (1)$$

[Integrationsvariable ist $\bar{\mathbf{r}} = (\bar{x}_i)$, $|\bar{m}|$ ist eine Abkürzung für $\partial/\partial \bar{x}_m$] oder mit der Abkürzung $G_k^n(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) = b_i T_{lm}^{ik} S_{nl|\bar{m}}(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})$

$$s_n(\mathbf{r}) = \int_F d\bar{F}_k \cdot G_k^n(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}). \quad (1a)$$

Legt man eine andere Oberfläche F' durch C und bezeichnet man die Verschiebungen mit s_n^F bzw. $s_n^{F'}$, so wird die Differenz $s_n^{F'} - s_n^F$ ein Oberflächenintegral über die durch F und F' gebildete geschlossene Ober-

¹ VOLTERRA, V.: Ann. Ec. Norm. Suppl. **24**, 400 (1907). — BURGERS, J. M.: Proc. Acad. Amsterdam **42**, 293, 378 (1939). — Die VOLTERRASche und die BURGERSsche Darstellung gilt auch für den anisotropen Fall.

fläche mit nach außen zeigender Normalenrichtung (Fig. 3). Dieses Integral kann man mit Hilfe des GAUSSschen Satzes in ein Volumenintegral über das von F , F' eingeschlossene Volumen V umwandeln

$$s_n^{F'} - s_n^F = \int_V G_{k|\bar{k}}^n d\bar{r}. \quad (2)$$

Nun ist aber nach (2,8)

$$G_{k|\bar{k}}^n = b_i T_{lm}^{ik} \cdot S_{nl|\bar{m}st} = -b_n \delta(r - \bar{r}). \quad (3)$$

Somit gilt:

$$s_n^{F'} - s_n^F = -b_n \cdot \int_V \delta(r - \bar{r}) \cdot d\bar{r} = \begin{cases} -b_n & \text{wenn } r \text{ in } V \\ 0 & \text{wenn } r \text{ außerhalb } V. \end{cases} \quad (2a)$$

Da die Singularitäten von $s_n^{F'}$ bzw. s_n^F in den Flächen F' bzw. F liegen, so bedeutet (2a), daß die durch $s_n^{F'}$ gegebenen Verschiebungen um b springen, wenn die Fläche F' in Richtung der Normalen durchschritten wird. Dasselbe gilt dann auch für s_n^F . Das entspricht genau der oben erwähnten elastischen Erzeugung der Versetzung. (1) erfüllt also die Forderungen, die bezüglich der Verschiebungen gestellt werden müssen. Man erkennt ferner aus (2a), daß das Verschiebungsfeld abgesehen von einer konstanten Verschiebung von der Lage der Fläche unabhängig ist.

An die Versetzungslösung (1) ist die weitere Forderung zu stellen, daß die gesamte Kraft sowie das gesamte Moment verschwinden. Bildet man mit (4) die Kraftdichte nach (2,6b)

$$-\kappa_p(r) = T_{ni}^{ps} \cdot S_{n|ts} = \int_F d\bar{F}_k \cdot b_i T_{lm}^{ik} \cdot T_{ni}^{ps} \cdot S_{nl|\bar{m}st}(r - \bar{r}), \quad (4)$$

so kann man wieder die Gl. (2,8) ausnutzen und erhält:

$$-\kappa_p(r) = \int_F d\bar{F}_k \cdot b_i T_{pm}^{ik} \cdot \delta_{|\bar{m}}(r - \bar{r}). \quad (4a)$$

Es resultiert demnach eine Verteilung von Kräftepaaren über der Fläche F . Die Gesamtkraft verschwindet, weil es sich um Kräftepaare (Ableitung der δ -Funktion) handelt, das resultierende Moment verschwindet wegen der Symmetrie des Ausdrucks in p, m . Die Lösung (1) befriedigt demnach alle an eine Versetzung zu stellenden Forderungen.

Da die Lösung unabhängig von der Lage der Fläche F sein muß, so muß man sie durch ein Linienintegral über die Versetzungslinie darstellen können. Den Übergang zu dieser Darstellung erkennt man am besten in der FOURIER-Zerlegung der Lösung.

$$\tilde{s}_n(\mathfrak{f}) = \int_F d\bar{F}_k \tilde{G}_{kn}^n(\mathfrak{f}) e^{-i\mathfrak{f}\bar{r}}. \quad (5)$$

Dabei ist die FOURIER-Transformierte \tilde{G}_k^n nach (1a) und (2, 13) durch¹

$$\tilde{G}_k^n = b_i T_{lm}^{ik} \cdot t_{nl}^{-1} - i k_m \quad (6)$$

gegeben. Man zerlegt nun \tilde{G}_k^n in

$$\tilde{G}_k^n = \tilde{G}_s^n \cdot \frac{k_s \cdot \bar{k}_k}{k^2} + G_s^n \cdot \frac{k_p \bar{k}_l}{k^2} \cdot \varepsilon_{spq} \varepsilon_{lqk}. \quad (6a)$$

ε_{spq} ist der total antisymmetrische Tensor dritter Stufe. ε_{spq} ist nur von Null verschieden, wenn alle Indizes ungleich sind. Es ist $\varepsilon_{123} = 1$, bei einer Vertauschung zweier Indizes multipliziert sich der Wert von ε_{spq} jeweils mit -1 . Faßt man \tilde{G}_k^n bezüglich des Index k als Vektor auf: $\tilde{G}^n = (\tilde{G}_k^n)$, so ist die Zerlegung (6a) eine

Zerfällung in Komponenten parallel und senkrecht zu \mathfrak{k} : $\tilde{G} = (\tilde{G} \mathfrak{k}) \frac{\mathfrak{k}}{k^2} + \frac{1}{k^2} \cdot [\mathfrak{k} \otimes \tilde{G} \mathfrak{k}]$.

Die ε -Symbole dienen dazu, die Komponenten der Vektorprodukte auszudrücken². So gilt z. B. für die Komponenten eines Vektorprodukts:

$$[\mathfrak{a} \mathfrak{b}]_q = a_s b_p \cdot \varepsilon_{spq}$$

für die Rotation eines Vektors \mathfrak{a}

$$(\text{rot } \mathfrak{a})_q = \frac{\partial}{\partial x_s} \cdot a_p \cdot \varepsilon_{spq}.$$

Der STOKESSche Satz

$$\int_F d\bar{x} \cdot \text{rot } \mathfrak{a} = \oint_C d\mathbf{r} \cdot \mathfrak{a}$$

lautet in dieser Schreibweise:

$$\int_F dF_k \cdot \frac{\partial}{\partial x_s} \cdot a_p \cdot \varepsilon_{spk} = \oint_C dx_k \cdot a_k.$$

Setzt man (6a) wieder in (5) ein, so kann man den zweiten Anteil (\tilde{s}_n^{II}) sofort in ein Linienintegral umformen (k_l wird dabei durch $i \frac{\partial}{\partial \bar{x}_l}$ ersetzt)

$$\tilde{s}_n^{\text{II}} = \oint_C d\bar{x}_k \cdot b_i T_{lm}^{is} t_{nl}^{-1} \cdot \frac{k_m \bar{k}_p}{k^2} \cdot \varepsilon_{ksp} e^{-i\mathfrak{k} \cdot \bar{\mathfrak{r}}}. \quad (7)$$

Aus dem ersten Anteil wird mit (6) und (2, 12)

$$\tilde{s}_n^{\text{I}} = \int_F d\bar{F}_k \cdot \frac{k_k}{k^2} \cdot -i b_n \cdot e^{-i\mathfrak{k} \cdot \bar{\mathfrak{r}}}. \quad (8)$$

Kehrt man die FOURIER-Transformation wieder um, so ergibt sich³

$$\left. \begin{aligned} s_n^{\text{I}}(\mathbf{r}) &= \int_F d\bar{F}_k \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{x}_k} \cdot \frac{b_n}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathfrak{k} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})}}{k^2} \cdot d\mathfrak{k} \\ &= \frac{b_n}{4\pi} \cdot \int_F d\bar{F}_k \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{x}_k} \cdot \frac{1}{\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}} = \frac{b_n}{4\pi} \cdot \Omega \end{aligned} \right\} \quad (8a)$$

¹ Man denke sich in (1) die FOURIER-Darstellung der Einzelkraft eingesetzt, die Differentiation nach \bar{x}_m liefert dann einen Faktor $-i k_m$.

² (6a) folgt aus der Identität $\varepsilon_{qsp} \cdot \varepsilon_{qtk} = \delta_{st} \cdot \delta_{pk} - \delta_{sk} \cdot \delta_{pt}$.

³ Es ist $\int \frac{e^{i\mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}}}{k^2} d\mathfrak{k} = \frac{2\pi^2}{\mathbf{r}}$; $-i k_k$ ist durch $-\frac{\partial}{\partial \bar{x}_k}$ ersetzt.

für den ersten Anteil. Dabei ist Ω der Raumwinkel, unter dem die Fläche F , bzw. die Linie C vom Punkte r aus erscheint¹ (Fig. 4). Das ist der Anteil, der für den Sprung der Verschiebungen in F verantwortlich ist. Der zweite Anteil liefert

$$s_n^{\text{II}}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \int d\bar{x} \oint_C d\bar{x}_k e^{i\bar{x} \cdot (r - \bar{r})} \cdot b_i T_{lm}^{is} t_{ln}^{-1} \frac{k_m k_p}{k^2} \cdot \varepsilon_{ksp}. \quad (7a)$$

Im isotropen Fall ($T_{lm}^{is} = c_{12} \cdot \delta_{is} \cdot \delta_{lm} + c_{44} (\delta_{sl} \delta_{im} + \delta_{sm} \delta_{il})$) bereitet die Ausführung der \bar{x} -Integration keine Schwierigkeiten. Man erhält mit (2,15) sofort die übliche Darstellung². Im anisotropen Fall ist die Integration über \bar{x} nicht allgemein ausführbar.

Für gerade Versetzungslinien vereinfacht sich die Darstellung. Liegt die Versetzungslinie in der x_1 -Achse ($-\infty < \bar{x}_1 < +\infty$, $\bar{x}_2 = \bar{x}_3 = 0$; nur $d\bar{x}_1 \neq 0$), so liefert das Linienintegral über C den Faktor $2\pi \delta(k_1)$ und es wird ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$)

$$s_n^{\text{II}}(r) = \frac{1}{(2\pi)^2} \cdot \int d\bar{x} \cdot \delta(k_1) \cdot e^{i(k_2 y + i k_3 z)} \times \left. \begin{aligned} & b_i T_{lm}^{is} \cdot t_{ln}^{-1} \frac{k_m k_p}{k^2} \cdot \varepsilon_{1sp}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Fig. 4. Raumwinkel Ω , unter dem die Randkurve C vom Aufpunkt r aus erscheint.

während

$$s_n^{\text{I}}(r) = \frac{b_n}{2\pi} \arctg \frac{y}{z} \quad (9a)$$

wird.

Unter Umständen ist es von Vorteil auch die Darstellung durch ein Flächenintegral zu benutzen. Wählt man die Halbebene $\bar{z} = 0$ $\bar{y} \geq 0$ als Integrationsfläche, so wird

$$s_n(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{x} \int_0^{\infty} d\bar{y} e^{-i k_2 \bar{y} - i k_1 \bar{x}} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot -i b_i T_{lm}^{is} t_{ln}^{-1} k_m \cdot e^{i\bar{x} \cdot r}. \quad (9c)$$

Die Integration über \bar{x} liefert wieder $2\pi \delta(k_1)$, die Integration über \bar{y} liefert einen Faktor $\frac{1}{i k_2}$, wenn man die k_2 -Integration anschließend im Komplexen so ausführt, daß Imaginärteil von k_2 negativ ist. Der Einfachheit halber werden wir bei der Diskussion zunächst von den FOURIER-Transformierten

$$\tilde{s}_n = -2\pi \delta(k_1) \cdot \frac{1}{k_2} b_i T_{lm}^{is} t_{ln}^{-1} k_m \quad (10)$$

und

$$\tilde{s}_n^{\text{II}} = 2\pi \delta(k_1) \cdot b_i T_{lm}^{is} t_{ln}^{-1} \cdot \frac{k_m k_p}{k^2} \cdot \varepsilon_{1sp} \quad (11)$$

ausgehen.

¹ Auch der Raumwinkel selbst kann durch ein Linienintegral über C dargestellt werden. PEACH, M., u. I. S. KOEHLER: Phys. Rev. **80**, 436 (1950).

² BURGERS, J. M.: l. c. — PEACH, M., u. I. S. KOEHLER: l. c.

Will man die Näherung für t^{-1} benutzen, um diese Formeln für den anisotropen Fall auszuwerten, so muß man den Ausdruck $T_{lm}^{is} t_{ln}^{-1}$ im Integranden wie folgt zerlegen:

$$T_{lm}^{is} t_{nl}^{-1} = \bar{T}_{lm}^{is} \cdot \bar{t}_{ln}^{-1} + \delta T_{lm}^{is} \cdot \bar{t}_{ln}^{-1} + \bar{T}_{lm}^{is} \cdot \delta t_{ln}^{-1} + \delta T_{lm}^{is} \cdot \delta t_{ln}^{-1}. \quad (12)$$

Der letzte Summand ist bereits von zweiter Ordnung in den Abweichungen vom isotropen Verhalten und muß daher in erster Näherung gestrichen werden. Danach erhält man zunächst die Versetzungslösung des isotropen Falls mit den gemittelten elastischen Konstanten und zwei Zusatzterme durch $\delta T \cdot \bar{t}^{-1}$ und $\bar{T} \cdot \delta t^{-1}$, welche die Abweichungen durch die Anisotropie in erster Näherung beschreiben. Man erkennt, daß bei Einführung der Näherung die \mathbf{t} -Integration in (7a) elementar ausführbar wird und man daher auch den Beitrag eines Linienelements einer Versetzung zu Verschiebungen und Spannung allgemein angeben kann. Wir werden im folgenden aber der Einfachheit halber nur reine Stufen- und Schraubenversetzungen diskutieren.

Tabelle 2.

	11	22	33	23	13	12
11	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	0	0
22	c_{12}	c_{11}	c_{13}	$-c_{14}$	0	0
33	c_{13}	c_{13}	c_{33}	0	0	0
23	c_{14}	$-c_{14}$	0	c_{44}	0	0
13	0	0	0	0	c_{44}	c_{14}
12	0	0	0	0	c_{14}	c_{66}^\dagger

$$^\dagger c_{66} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}).$$

4. Schraubenversetzung.

Für die Darstellung der Schraubenversetzung benutzen wir Gl. (3, 11). Die Verwendung von (3, 11) bietet den Vorteil, daß mit der Näherung (3, 12) der Term $T \delta t^{-1}$ keinen Beitrag liefert¹. Das Schema der elastischen Konstanten ist in Tabelle 2 dargestellt. Dieses Schema bezieht sich auf den kubischen Kristall. Die x -Achse (Versetzungslinie) liegt in $1\bar{1}0$ - die y -Achse in $11\bar{2}$ - und die z -Achse in 111 -Richtung. Die Versetzungslinie sowie der BURGERS-Vektor liegen dann in der experimentell beobachteten Gleitrichtung. Für hexagonales Material sind in Tabelle 2 die c_{14} -Koeffizienten zu streichen. Die z -Achse fällt hier mit der hexagonalen Achse zusammen, die x - und y -Achse können beliebig in der Basisebene liegen, da die elastischen Konstanten invariant gegen eine Drehung um die hexagonale Achse sind. Struktur und Spannungen sind dann unabhängig von der Lage der Versetzungslinie in der Basisebene ($z = \text{const}$). Im kubischen Kristall ist das nicht der Fall. Mit dem

¹ Dies gilt für beliebige Orientierung und beliebige elastische Konstanten.

BURGERS-Vektor $\mathbf{b} = (b, 0, 0)$ wird dann aus (3, 11)

$$\tilde{s}_n^{\text{II}} = 2\pi b \delta(k_1) \cdot T_{lm}^{1s} t_{nl}^{-1} \frac{k_m k_p}{k^2} \varepsilon_{1sp}. \quad (1)$$

Führt man die Summationen aus¹, so wird

$$\tilde{s}_n^{\text{II}} = 2\pi b \delta(k_1) \cdot \left\{ (c_{66} - c_{44}) t_{n1}^{-1} \cdot \frac{k_2 k_3}{k^2} + c_{14} \cdot t_{n1}^{-1} \cdot \frac{k_3^2 - k_2^2}{k^2} \right\}. \quad (2)$$

$c_{66} - c_{44}$ und c_{14} sind bereits Größen, die Abweichungen von der Isotropie in erster Näherung beschreiben und deren Mittelwerte demnach verschwinden. Daher genügt es für die erste Näherung²

$$\tilde{s}_n^{\text{II}} = 2\pi b \delta(k_1) \cdot \left\{ (c_{66} - c_{44}) \frac{k_2 k_3}{k^2} + c_{14} \frac{k_3^2 - k_2^2}{k^2} \right\} \bar{t}_{n1}^{-1} \quad (2a)$$

zu setzen. Setzt man nun \bar{t}^{-1} nach (2, 15) mit den gemittelten elastischen Konstanten ein, so liefert nur der erste Term in (2, 15) einen Beitrag mit dem Faktor δ_{n1} . Es ist also, wie im isotropen Fall, nur s_1 von Null verschieden³. Aus (2a) wird dann endgültig

$$\tilde{s}_1^{\text{II}} = 2\pi b \delta(k_1) \cdot \left\{ \frac{c_{66} - c_{44}}{\bar{c}_{44}} \frac{k_2 k_3}{k^4} + \frac{c_{14}}{\bar{c}_{44}} \frac{k_3^2 - k_2^2}{k^4} \right\}. \quad (2b)$$

Die Umkehrung der FOURIER-Transformation ist nun leicht ausführbar. Man erhält mit der Abkürzung $B_2 = \int \frac{e^{i k_2 y + i k_3 z}}{(k_2^2 + k_3^2)^2} \cdot dk_2 dk_3$ (s. Anhang)

$$s_1^{\text{II}}(r) = -\frac{b}{(2\pi)^2} \cdot \left\{ \frac{c_{66} - c_{44}}{\bar{c}_{44}} B_{2,yz} + \frac{c_{14}}{\bar{c}_{44}} (B_{2,z^2} - B_{2,y^2}) \right\}. \quad (2c)$$

Um die Verschiebung $s_1(r)$ zu bekommen, hat man noch den isotropen Anteil (3, 9a) hinzuzufügen. Mit der im Anhang gegebenen Funktion B_2 wird dann schließlich (mit $r^2 = y^2 + z^2$)

$$s_1(r) = \frac{b}{2\pi} \arctg \frac{y}{z} - \frac{b}{4\pi} \cdot \left\{ \frac{c_{66} - c_{44}}{\bar{c}_{44}} \frac{yz}{r^2} + \frac{c_{14}}{\bar{c}_{44}} \frac{2z^2}{r^2} \right\}. \quad (3)$$

Bei der Berechnung der Spannungen muß man in den Spannungsgleichungen (2, 1) den elastischen Tensor und die Verzerrungskomponenten in isotropen und anisotropen Anteil zerlegen und darf nur die linearen Glieder in den Abweichungen vom isotropen Fall berücksichtigen. Das bedeutet, daß die Spannungen aus dem anisotropen

¹ Es ist zu beachten, daß wegen des Faktors $\delta(k_1)$, alle mit k_1 behafteten Terme verschwinden.

² Man kann natürlich auch unter Verwendung von (2) die exakte Lösung bekommen. Dazu benötigt man dann die Nullstellen der Determinante von t in der komplexen Ebene. Die exakte Lösung hat dann den gleichen Charakter wie die von ESHELBY (l. c.) angegebenen Lösungen für Stufenversetzungen.

³ Für andere Orientierungen der Versetzungslinie in der 111-Ebene erhält man im kubischen Fall auch Verschiebungen senkrecht zur Versetzungslinie.

Anteil (2c) nur mit dem gemittelten elastischen Tensor zu bilden sind, während die Spannungen des isotropen Anteils von s_1 mit den wirklichen anisotropen elastischen Konstanten gebildet werden müssen. Die Spannungen ergeben sich dann zu:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xy} &= \frac{b}{2\pi} \cdot \left\{ \frac{c_{66} + c_{44}}{2} \frac{z}{r^2} + (c_{66} - c_{44}) \frac{y^2 z}{r^4} + 2c_{14} \frac{y(z^2 - y^2)}{r^4} \right\} \\ \sigma_{yz} &= -\frac{b}{2\pi} \cdot \left\{ \frac{c_{66} - c_{44}}{2} \frac{y}{r^2} - (c_{66} - c_{44}) \frac{y z^2}{r^4} - 2c_{14} \frac{z(z^2 - y^2)}{r^4} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

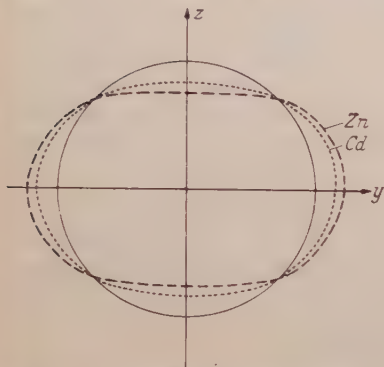


Fig. 5. Äquipotentialfläche der Kräfte zwischen zwei Schraubenversetzungen im hexagonalen Kristall.

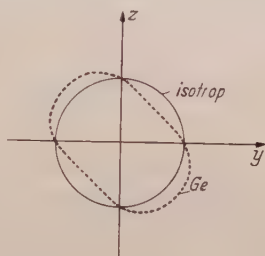


Fig. 6. Äquipotentialfläche der Kräfte zwischen zwei Schraubenversetzungen im kubischen Kristall.

Daraus kann man etwa entnehmen, in welcher Weise die Anisotropie die Kräfte (pro Längeneinheit), welche zwei gleiche parallele Schraubenversetzungen aufeinander ausüben, beeinflusst. Der erste Summand in den Gln. (4) liefert wie im isotropen Fall eine reine Radialkraft K_r ,

$$K_r = \frac{b^2}{2\pi} \cdot \frac{c_{66} + c_{44}}{2} \frac{1}{r} \quad (5a)$$

die beiden letzten Summanden ergeben reine Tangentialkräfte K_θ

$$K_\theta = \frac{b^2}{2\pi} \cdot \left\{ (c_{66} - c_{44}) \frac{yz}{r^3} + 2c_{14} \frac{(z^2 - y^2)}{r^3} \right\} \quad (5b)$$

zwischen den beiden Schraubenversetzungen. Das Potential Φ dieser Kräfte enthält den üblichen $\ln r$ -Term und dazu ein reines Winkelpotential der anisotropen Glieder

$$\Phi(r, \vartheta) = \frac{b^2}{2\pi} \cdot \left\{ -\frac{c_{66} + c_{44}}{2} \cdot \ln r + \frac{c_{66} - c_{44}}{4} \cos 2\vartheta + c_{14} \cdot \sin 2\vartheta \right\}. \quad (5c)$$

Im hexagonalen Fall ist nur das mit $(c_{66} - c_{44})$ behaftete Anisotropieglied von Null verschieden, das Verhältnis $c_{66} - c_{44} / c_{66} + c_{44}$ liegt bei Zn und Cd bei etwa 0,4. Im kubischen Kristall liefert das letzte Glied den

überwiegenden Anisotropiebeitrag, da c_{14} wesentlich größer als $c_{66} - c_{44}$ ist. Am deutlichsten zeigt sich der Unterschied zwischen hexagonalem und kubischen Kristallen in den Fig. 5 und 6, wo die Äquipotentialflächen

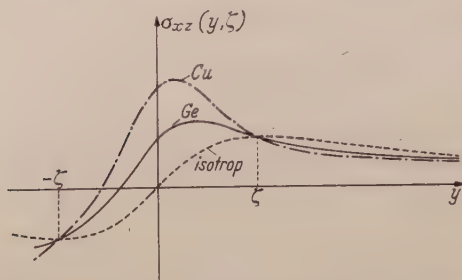


Fig. 7. Verlauf von σ_{xz} in einer zur Gleitebene parallelen Ebene $z = \zeta$.

Ursprung werden durch die Spannungskomponente σ_{xz} vermittelt. Im isotropen und im hexagonalen Fall ist die Kraft eine in y antisymmetrische Funktion, im kubischen Fall wird dieses Verhalten stark gestört.

In Fig. 7 ist dieser Sachverhalt dargestellt.

Tabelle 3.

	11	22	33	23	13	12
11	c_{11}	c_{12}	c_{13}	0	$-c_{25}$	0
22	c_{12}	c_{11}	c_{13}	0	c_{25}	0
33	c_{13}	c_{13}	c_{33}	0	0	0
23	0	0	0	c_{44}	0	c_{25}
13	$-c_{25}$	c_{25}	0	0	c_{44}	0
12	0	0	0	c_{25}	0	c_{66}^\dagger

$$^\dagger c_{66} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}).$$

5. Stufenversetzung.

Zur Berechnung der Verschiebungen einer Stufenversetzung bedient man sich am besten der Gl. (3,10), einfach deshalb, weil man hier weniger Terme als in (3,11) zu berücksichtigen hat. Die Versetzungslinie liege wieder in der x -Achse ($\bar{1}\bar{1}2$), der BURGERS-Vektor $\mathbf{b} = (0, b, 0)$ zeige in y -Richtung ($1\bar{1}0$), die z -Achse sei (111). Das Koeffizientenschema für diesen Fall zeigt Tabelle 3. Für hexagonale

Materialien sind die c_{25} -Glieder zu streichen. Die z -Achse fällt hier mit der hexagonalen Achse zusammen, während x - und y -Achse eine beliebige Orientierung in der Basisebene einnehmen können. Kubische und hexagonale Kristalle lassen sich wieder gemeinsam behandeln¹. Bei kubischer Symmetrie besitzt die Versetzung einen Verschiebungsanteil s_1 in Richtung der Versetzungslinie, s_2 und s_3 sind für hexagonale und

¹ Das gilt nur für den hier behandelten Spezialfall; hat die Stufenversetzung eine andere Lage in der 111-Ebene, so sind im allgemeinen s_2 und s_3 für kubische und hexagonale Materialien verschieden.

kubische Struktur identisch. Die Ausführung der Summati in (3,10) ergibt:

$$\tilde{s}_1 = 2\pi b \delta(k_1) \cdot \left\{ \frac{c_{25} \cdot k_3^2}{\bar{c}_{44} k^4} + \frac{c_{25} \cdot 6 \cdot k_3^2 k_3^2}{\bar{c} k^6} \right\}, \quad (1a)$$

$$\tilde{s}_2 = 2\pi b \delta(k_1) \times \left\{ -\frac{k_3}{k_2 k^2} - \frac{2\bar{c}_{44} k_2 k_3}{\bar{c} k^4} + \alpha_1 \cdot \frac{k_2 k_3}{k^4} + \alpha_2 \frac{k_2 k_3^3}{k^6} + \alpha_3 \frac{k_2 k_3^5}{k^8} \right\}, \quad (1b)$$

$$\tilde{s}_3 = 2\pi b \delta(k_1) \cdot \left\{ -\frac{1}{k^2} - \frac{2\bar{c}_{44} k_3^2}{\bar{c} k^4} + \beta_1 \frac{k_3^2}{k^4} + \beta_2 \frac{k_3^4}{k^6} + \beta_3 \frac{k_3^6}{k^8} \right\}. \quad (1c)$$

Die ersten beiden Glieder in \tilde{s}_2 und \tilde{s}_3 geben den isotropen Anteil, alle anderen Terme sind anisotrope Anteile erster Näherung. Die Konstanten α und β sind

$$\alpha_1 = \frac{\delta(c_{11} + c_{13})}{\bar{c}_{44}} + \frac{\delta(3c_{11} + c_{13})}{\bar{c}} + \frac{2\bar{c}_{44} \delta c_{11}}{\bar{c}^2} \quad \left. \vphantom{\alpha_1} \right\} \quad (2a)$$

$$\beta_1 = \frac{\delta(c_{33} + c_{13})}{\bar{c}_{44}} + \frac{\delta(c_{11} + 3c_{13} + 4c_{44})}{\bar{c}} + \frac{2\bar{c}_{44} \delta c_{11}}{\bar{c}^2},$$

$$\alpha_2 = \frac{\delta(c_{33} - 3c_{11} + 2c_{13} + 4c_{44})}{\bar{c}} + \frac{4\bar{c}_{44} \delta(c_{13} + 2c_{44} - c_{11})}{\bar{c}^2} \quad \left. \vphantom{\alpha_2} \right\} \quad (2b)$$

$$\beta_2 = \frac{\delta(3c_{33} - c_{11} - 2c_{13} - 4c_{44})}{\bar{c}} + \frac{4\bar{c}_{44} \delta(c_{13} + 2c_{44} - c_{11})}{\bar{c}^2},$$

$$\alpha_3 = \beta_3 = \frac{2\bar{c}_{44} \delta(c_{11} + c_{33} - 2c_{13} - 4c_{44})}{\bar{c}^2}. \quad (2c)$$

Die Werte für die α, β -Koeffizienten sind für einige Materialien in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Mit den im Anhang (D) definierten Funktionen $B_n(y, z)$ werden dann die Verschiebungen¹

$$s_1(y, z) = \frac{b}{(2\pi)^2} \cdot \left\{ -\frac{c_{25}}{\bar{c}_{44}} B_{2|z^2} + \frac{6c_{25}}{\bar{c}} \cdot B_{3|y^2 z^2} \right\}, \quad (3a)$$

$$s_2(y, z) = \frac{b}{2\pi} \cdot \left\{ \arctg \frac{y}{z} + \frac{\bar{c}_{44} \cdot yz}{\bar{c} \cdot r^2} \right\} + \frac{b}{(2\pi)^2} \cdot \left\{ -\alpha_1 B_{2|yz} + \alpha_2 B_{3|yz^3} - \alpha_3 B_{4|yz^5} \right\}, \quad (3b)$$

$$s_3(y, z) = \frac{b}{2\pi} \cdot \left\{ \left(1 + \frac{\bar{c}_{44}}{\bar{c}} \right) \ln r + \frac{\bar{c}_{44} z^2}{\bar{c} r^2} \right\} + \frac{b}{(2\pi)^2} \cdot \left\{ -\beta_1 B_{2|z^2} + \beta_2 B_{3|z^4} - \beta_3 B_{4|z^6} \right\}. \quad (3c)$$

Die hier benötigten Ableitungen der B_n -Funktionen sind ebenfalls im Anhang angegeben.

¹ Die isotropen Anteile sind direkt ausintegriert und ergeben mit $\frac{\bar{c}_{44}}{\bar{c}} = -\frac{1}{2(1-\mu)}$ die bekannte Form. Die Poissonsche Zahl μ ist für den isotropen Fall durch $\mu = \frac{\bar{c}_{11} + \bar{c}_{14}}{\bar{c}_{11}}$ definiert.

Zur Diskussion des Ergebnisses wollen wir ebenfalls nur wieder die Kräfte betrachten, welche diese Stufenversetzungen im anisotropen Material aufeinander ausüben. Diese Kräfte werden durch die Schubspannung σ_{yz} vermittelt. Diese ist für hexagonale und kubische Kristalle gleich, da die mit c_{25} behafteten Glieder nur Beiträge 2. Ordnung liefern.

Die Schubspannung ist damit durch

$$\sigma_{yz} = (\bar{c}_{44} + \delta c_{44}) \cdot \frac{b \bar{c}_{44}}{\pi \bar{c}} \frac{y(y^2 - z^2)}{y^4} + \bar{c}_{44} \frac{b}{(2\pi)^2} \times \left. \begin{aligned} & \times \{ -(\alpha_1 + \beta_1) B_{2|yz^3} + (\alpha_2 + \beta_2) B_{3|yz^4} - (\alpha_3 + \beta_3) B_{4|yz^5} \} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

gegeben. Um einen Überblick zu bekommen, in welcher Weise die Anisotropie die Kräfte zwischen Stufenversetzungen beeinflusst, wollen wir die obige Schubspannung an drei Stellen diskutieren. a) In der Gleitebene selbst ($z=0$); b) in der Nähe der Geraden $y=z$, die im isotropen Fall Anziehungsbereich und Abstoßungsbereich voneinander trennt; c) für $y \ll z$, wobei die Schubspannung nun ein Maß für die Stärke der Anziehung, also auch für die Stabilität von Deformationsbändern oder Korngrenzen ist, die aus solchen Stufenversetzungen aufgebaut werden können. Für a) und c) ist die Spannung

$$\left. \begin{aligned} & \sigma_{yz}(y, z=0) = \frac{b \bar{c}_{44}^2}{\pi \bar{c} y} (1 + A) \\ \text{mit} \quad & A = \frac{\delta c_{44}}{\bar{c}_{44}} - \frac{\bar{c}}{4 \bar{c}_{44}} \left\{ \alpha_1 + \beta_1 + \frac{3}{4} (\alpha_2 + \beta_2) + \frac{5}{8} (\alpha_3 + \beta_3) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

$$\left. \begin{aligned} & \sigma_{yz}(y \ll z, z) = -\frac{b \bar{c}_{44}^2 y}{\pi \bar{c} z^2} (1 + C) \\ \text{mit} \quad & C = \frac{\delta c_{44}}{\bar{c}_{44}} - \frac{\bar{c}}{4 \bar{c}_{44}} \left\{ \alpha_1 + \beta_1 + \frac{1}{4} (\alpha_2 + \beta_2) + \frac{1}{8} (\alpha_3 + \beta_3) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (5c)$$

während die Gerade $y=z$ übergeht in¹

$$y = z(1 + B) \quad \text{mit} \quad B = -\frac{\bar{c}}{16 \bar{c}_{44}} \{ \alpha_2 + \beta_2 + \alpha_3 + \beta_3 \}. \quad (5b)$$

Die Werte von A , B und C sind ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt. Sie geben die Abweichung von der Spannung an, welche durch eine Versetzung im isotropen Material (mit den gemittelten Konstanten) erzeugt wird. Im kubischen Fall sind diese Abweichungen nach Ausweis der Tabelle sehr klein. Im hexagonalen Kristall bleibt die Spannung in der Gleitebene praktisch unverändert, während die anziehenden

¹ (5b) ist definiert durch das Verschwinden von σ_{yz} . Bei der Herleitung von (5b) ist der anisotrope Anteil als klein behandelt worden, d. h. in der Nähe von $y=z$ ist im anisotropen Beitrag von (4) $y=z$ gesetzt.

Tabelle 4.

	α_1	β_1	α_2	β_2	$\alpha_3 = \beta_3$	$\delta c_{44}/\bar{c}_{44}$	A	B	C
g	-0,229	-0,169	-0,227	-1,155	0,645	-0,046	-0,272	~ 0	-0,254
a	-0,014	-1,284	1,16	2,08	-0,604	-0,139	0,001	0,2	-0,38
d	-0,14	-0,595	0,9	0,35	0,435	-0,26	0,004	0,18	-0,37
a	-0,09	1,627	-0,915	-4,18	2,42	-0,253	-0,005	-0,0215	0,04
g	-0,076	1,602	-0,99	-4,21	2,48	-0,238	-0,003	-0,019	0,03 ₆
u	-0,055	1,753	-1,29	-4,81	2,97	-0,238	0,001	-0,012	0,03 ₃
d	-0,013	0,342	-0,204	-0,893	0,53	-0,051	0,004	-0,003	0,01
b	-0,07 ₀₅	1,901	-1,335	-5,17	3,15	-0,266	~ 0	-0,015	0,03 ₄
e	-0,055	0,689	-0,25	-1,623	0,87	-0,125	0,002	-0,013	0,02 ₇

Kräfte in der Nähe der z -Achse stark vermindert werden. Der Anziehungsbereich selbst wird ebenfalls vermindert; die Trennungslinie $\sigma_{yz} = 0$ zwischen Anziehung und Abstoßung bewegt sich auf die z -Achse zu. Die Verhältnisse sind in Fig. 8 für Cu und Cd schematisch dargestellt.

Bei den kubischen Kristallen sind die Abweichungen trotz der großen Anisotropie (Cu, Ag, Au) erstaunlich klein. Bei der hier behandelten Fragestellung liegt das daran, daß die Anisotropieeffekte, die durch die α , β -Koeffizienten gegeben sind, sich gerade gegenseitig kompensieren¹. In anderen Fällen kann man sehr viel größere Abweichungen erhalten. Speziell trifft dies auf die σ_{xz} , σ_{xy} -Komponenten der Spannung zu. Diese verschwinden für Isotropie,

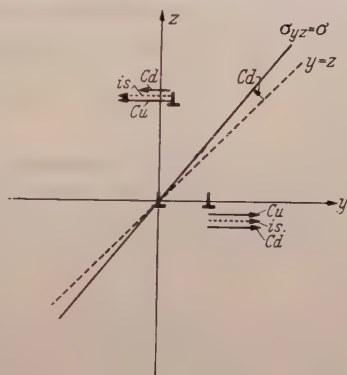


Fig. 8. Zur Veranschaulichung der Kräfte zwischen zwei Stufenversetzungen. Die Pfeile geben die Kräfte an, welche durch die im Nullpunkt befindliche Versetzung auf eine gleichartige Versetzung in der Gleitebene und in der Nähe der z -Achse ausgeübt werden.

Für Cd ist noch die Gerade $\sigma_{yz} = 0$ eingezeichnet.

¹ Mg ist fast isotrop (Anhang, Tabelle 9), zeigt aber trotzdem verhältnismäßig große Abweichungen (A, C). Diese Abweichungen sind allerdings gleichsinnig, so daß für Stufenversetzungen ebenfalls isotropes Verhalten gewährleistet ist. In diesem Fall sind die nach dem Verfahren des Abschn. 2 ermittelten mittleren Konstanten offenbar keine besonders gute Näherung. Man erkennt diesen Sachverhalt bereits aus einer Gegenüberstellung der gemittelten und wahren elastischen Konstanten (Tabelle 9). So würde man etwa erwarten, daß \bar{c}_{11} zwischen den verhältnismäßig nahe benachbarten Werten von c_{11} und c_{33} liegt. Das ist aber nicht der Fall. Das gleiche gilt für c_{44} , c_{66} und \bar{c}_{44} .

sind aber bei den stark anisotropen kubischen Kristallen vergleichsweise groß. Diese Spannungen liefern Kräfte zwischen parallelen Stufen und Schraubenversetzungen (oder entsprechenden Schraubenversetzungsanteilen), die bei Isotropie verschwinden. Diese Spannungskomponenten sind durch

$$\sigma_{xz} = c_{25} \cdot \frac{b}{2\pi} \cdot \left\{ \frac{z^3}{r^4} + \frac{\bar{c}_{44}}{\bar{c}} \left(\frac{z}{4r^2} + \frac{zy^2}{r^4} - \frac{6z^3y^2}{r^6} \right) \right\}, \quad (6a)$$

$$\sigma_{xy} = c_{25} \cdot \frac{b}{2\pi} \cdot \left\{ \frac{y(z^2 - y^2)}{2r^4} + \frac{\bar{c}_{44}}{\bar{c}} \left(\frac{y}{4r^2} + \frac{y^3}{r^4} - \frac{6y^3z^2}{r^6} \right) \right\} \quad (6b)$$

gegeben. Betrachten wir etwa (6b) in der Gleitebene. σ_{xy} liefert dann die z -Komponente der Kraft auf eine in der Gleitebene liegende Schraubenversetzung. Für Cu wird z. B.

$$\sigma_{xy}(y, z = 0) \cong -c_{25} \frac{3b}{4\pi y} \quad (6c)$$

und da für dieses Material $c_{25} \cong 0,5 \bar{c}_{44}$ ist, so ist diese Spannung schon von der Größenordnung der σ_{yz} -Komponente, die im isotropen Fall allein vorhanden ist. Man wird die Näherung qualitativ für einen Überblick auf die Größenordnung der zu erwartenden Effekte in der Wechselwirkung zwischen Stufen- und Schraubenversetzungen verwenden können.

Anhang.

A. Elastische Koeffizienten kubischer Kristalle.

Für ein Achsenkreuz parallel zu den kubischen Achsen hat das Koeffizientenschema die in Tabelle 5 dargestellte Form¹. Bezieht man sich auf ein Koordinatensystem, wie es in Fig. 9 gezeigt ist, so transformiert sich das Koeffizientenschema

Tabelle 5.

C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
0	0	0	C_{44}	0	0
0	0	0	0	C_{44}	0
0	0	0	0	0	C_{44}

Tabelle 6.

c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	$-c_{25}$	0
c_{12}	c_{11}	c_{13}	$-c_{14}$	c_{25}	0
c_{13}	c_{13}	c_{33}	0	0	0
c_{14}	$-c_{14}$	0	c_{44}	0	c_{25}
$-c_{25}$	c_{25}	0	0	c_{44}	c_{14}
0	0	0	c_{25}	c_{14}	c_{66}^\dagger

$$^\dagger c_{66} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}.$$

¹ Alle aufgeführten Metalle zeigen experimentell die Gleitrichtung (110).

Tabelle 7.

$\alpha\beta$	11	33	12	13	44	66	14	25
$c_{\alpha\beta}$	$C_{12} + 2C_{44} + \frac{d}{2}$	$C_{12} + 2C_{44} + \frac{d}{3}$	$C_{12} + \frac{d}{6}$	$C_{12} + \frac{d}{3}$	$C_{44} + \frac{d}{3}$	$C_{44} + 6$	$\frac{d}{3} \sin 3\varphi$	$-\frac{d}{3} \cos 3\varphi$
$\bar{c}_{\alpha\beta}$	$\bar{C}_{12} + 2\bar{C}_{44}$	$\bar{C}_{12} + 2\bar{C}_{44}$	\bar{C}_{12}	\bar{C}_{12}	\bar{C}_{44}	\bar{C}_{44}	0	0
$\delta c_{\alpha\beta}$	$-\frac{d}{10}$	$-\frac{4d}{15}$	$-\frac{d}{30}$	$2d$ 15	$2d$ 15	-30	$\frac{d}{3} \sin 3\varphi$	$-\frac{d}{3} \cos 3\varphi$

Tabelle 8.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	\bar{C}_{11}	\bar{C}_{12}	\bar{C}_{44}	\bar{c}	$C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = d$
Cu ¹	17	12,3	7,5	21,12	10,24	5,44	-7,33	-10,3
Ag ⁴	12	9	4,4	14,32	7,84	3,24	-4,2	-5,8
Au ¹	18,7	15,7	4,4	21,02	14,54	3,24	-3,84	-5,8
Al ¹	10,8	6,2	2,8	11,2	6,0	2,6	-3,38	-1
Pb ¹	4,8	4	1,4	5,6	3,6	1	-1,22	-2
Ge ⁵	13	4,9	1,7	15,12	3,84	5,64	-9	-5,3

¹ GOENS, E.: Phys. Z. **37**, 321 (1940). — Ann. Phys. **38**, 456 (1940). — ² WERT, C. A.: J. Appl. Phys. **20**, 587 (1949). —

³ GRÜNEISEN, E.: Z. Physik **26**, 235 (1924). — ⁴ RÖHL, H.: Ann. Phys. **16**, 887 (1933). — ⁵ BOND, W. L.: Phys. Rev. **82**, 449 (1936).

Tabelle 9.

	c_{11}	c_{33}	c_{12}	c_{13}	c_{44}	c_{66}	\bar{c}_{11}	\bar{c}_{12}	\bar{c}_{44}	\bar{c}
Mg ¹	5,85	6,10	2,50	2,08	1,66	1,67 ₅	5,78	2,30	1,74	2,49
Zn ²	16,1	6,10	3,35	5,01	3,83	6,37 ₅	13,15	4,25	4,45	6,8
Cd ³	12,1	5,13	4,81	4,42	1,85	3,64 ₅	9,65	4,62	2,5	-3,37

Tabelle 10.

t_{nl}	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$n=1$	$c_{11}k_1^2 + c_{66}k_2^2 + c_{44}k_3^2 + 2c_{14}k_2k_3 - 2c_{16}k_1k_3$	$(c_{12} + c_{66})k_1k_2 + 2c_{35}k_2k_3 + 2c_{14}k_1k_3$	$(c_{13} + c_{44})k_1k_3 + c_{35}(k_2^2 - k_1^2) + 2c_{14}k_1k_2$
$n=2$	$(c_{12} + c_{66})k_1k_2 + 2c_{25}k_2k_3 + 2c_{14}k_1k_3$	$c_{66}k_1^2 + c_{11}k_2^2 + c_{44}k_3^2 - 2c_{14}k_2k_3 + 2c_{25}k_1k_3$	$(c_{13} + c_{44})k_2k_3 + c_{14}(k_1^2 - k_2^2) + 2c_{25}k_1k_2$
$n=3$	$(c_{13} + c_{44})k_1k_3 + c_{25}(k_2^2 - k_1^2) + 2c_{14}k_1k_3$	$(c_{13} + c_{44})k_1k_3 + c_{14}(k_1^2 - k_2^2) + 2c_{25}k_1k_2$	$c_{44}k_1^2 + c_{44}k_2^2 + c_{33}k_3^2$

in das der Tabelle 6. Wenn man den elastischen Tensor in der Form

$$T_{\gamma\delta}^{\alpha\beta} = C_{12} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + C_{44} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) + (C_{11} - C_{12} - 2C_{44}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\gamma\gamma}$$

schreibt, so läßt sich die Transformation auf ein anderes Bezugssystem leicht ausführen. Die ersten beiden Terme ändern sich nicht, der letzte Term, der zudem totalsymmetrisch ist, läßt sich leicht transformieren. In Tabelle 7 wird der Zusammenhang zwischen den transformierten Größen gegeben. Die Größe $d = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ ist ein Maß für die Anisotropie. In Tabelle 8 sind die numerischen Werte für einige Metalle mit kubischer Symmetrie zusammengestellt¹.

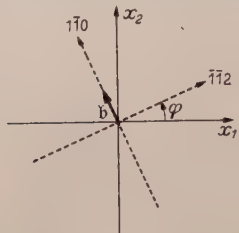


Fig. 9. Lage des Bezugssystems zu den Achsen eines kubischen Kristalls. Für die in 4 behandelte Schraubenversetzung ist $\varphi = -\frac{\pi}{2}$, für die in 5 behandelte Stufenversetzung ist $\varphi = 0$.

B. Elastische Koeffizienten für hexagonale Kristalle.

Das Koeffizientenschema ist das der Tabelle 6, wenn die c_{14} - und c_{15} -Glieder gestrichen werden. Numerische Angaben für einige Metalle finden sich in Tabelle 9.

C. Die t -Matrix.

Die zur Durchführung der numerischen Rechnung benötigten Koeffizienten t_{nl} zeigt Tabelle 10. \bar{t}_{nl} erhält man durch Ersetzen der Koeffizienten $c_{\alpha\beta}$ durch ihre

Mittelwerte $\bar{c}_{\alpha\beta}$, δt_{nl} durch Ersatz von $c_{\alpha\beta}$ durch $\delta c_{\alpha\beta} = c_{\alpha\beta} - \bar{c}_{\alpha\beta}$. Für die behandelten geradlinigen Versetzungen ist $k_1 = 0$.

D. Die Funktionen $B_n(y, z)$.

Die Größen B_n sind durch die Gleichung $B_n = \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i(k_2 y + k_3 z)}}{(k_2^2 + k_3^2)^n} dk_2 dk_3$ definiert.

Offensichtlich ist immer $\Delta B_n = -B_{n-1}$, wenn Δ der zweidimensionale LAPLACEsche Operator ist. $B_1 = -2\pi \ln r$ entspricht der zweidimensionalen GREENSchen Funktion. Von B_1 ausgehend kann man nun leicht die B_n rekursiv aufbauen. Streng genommen existieren diese Integrale alle nicht. Sie werden aber etwa bei Ermittlung der Spannungen nur zur Berechnung existierender Ableitungen benötigt. Man kann sich auch durch Einführung konvergenzerzeugender Faktoren davon überzeugen, daß man wirklich mit der nachstehenden Darstellung der B_n rechnen kann. Ferner sind auch die im Text benötigten Ableitungen zusammengestellt.

$$B_n(r) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i(k_2 y + k_3 z)}}{k^2 n} dk_2 dk_3 \quad \text{mit} \quad r^2 = y^2 + z^2 \quad \text{und} \quad k^2 = k_2^2 + k_3^2.$$

$$B_1 = -2\pi \ln r$$

$$B_2 = \frac{2\pi}{4} \cdot \{r^2 \ln r - r^2\}$$

$$B_3 = \frac{2\pi}{4^3} \cdot \left\{ -r^4 \ln r + \frac{3}{2} r^4 \right\}$$

¹ Alle elastischen Konstanten sind angegeben in 10^{11} dyn/cm².

$$B_4 = \frac{2\pi}{4^4 \cdot 3^3} \cdot \left\{ r^6 \ln r - \frac{11}{6} r^6 \right\}$$

$$B_5 = \frac{2\pi}{4^7 \cdot 3^2} \cdot \left\{ -r^8 \ln r + \frac{25}{12} r^8 \right\}.$$

$$B_{2|yz} = \pi \cdot \frac{yz}{r^2}; \quad B_{2|z^2} = \pi \cdot \left\{ \ln r + \frac{z^2}{r^2} - \frac{1}{2} \right\}; \quad B_{2|yz^2} = \pi \cdot \left\{ \frac{y}{r^2} - \frac{2yz^2}{r^4} \right\}$$

$$B_{3|yz^3} = \pi \cdot \left\{ -\frac{3yz}{4r^2} + \frac{yz^3}{2r^4} \right\}; \quad B_{3|z^4} = \pi \cdot \left\{ -\frac{3}{4} \ln r - \frac{3z^2}{2r^2} + \frac{z^4}{2r^4} + \frac{9}{16} \right\};$$

$$B_{3|yz^4} = \pi \cdot \left\{ -\frac{3y}{4r^2} + \frac{3yz^2}{r^4} - \frac{2yz^4}{r^6} \right\}$$

$$B_{4|yz^5} = \pi \cdot \left\{ \frac{5yz}{8r^2} - \frac{5yz^3}{6r^4} - \frac{yz^5}{3r^6} \right\};$$

$$B_{4|z^6} = \pi \cdot \left\{ \frac{5}{8} \ln r + \frac{15z^2}{8r^2} - \frac{5z^4}{4r^4} + \frac{z^6}{3r^6} - \frac{55}{96} \right\};$$

$$B_{4|yz^6} = \pi \cdot \left\{ \frac{5y}{8r^2} - \frac{15yz^2}{4r^4} + \frac{5yz^4}{r^6} - \frac{2yz^6}{r^8} \right\}.$$

Den Herren W. BRENIG und P. HAASEN danke ich für ihre freundliche Unterstützung bei der mühsamen numerischen Auswertung.

Göttingen, Institut für Theoretische Physik.

Bemerkungen zur optischen Dickenmessung mit Dreistrahlinterferenzen.

Von

KARL STROHMAIER.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 1. Februar 1953.)

In der Fortsetzung einer Arbeit [1], bei der die Beugungserscheinungen an Phasenkanten untersucht wurden, benutzten wir zur Messung des Wegunterschieds des Lichts ein Verfahren, das von ZERNIKE [2] zu diesem Zweck angegeben, aber schon von VÄISÄLÄ [3] zu ähnlichen

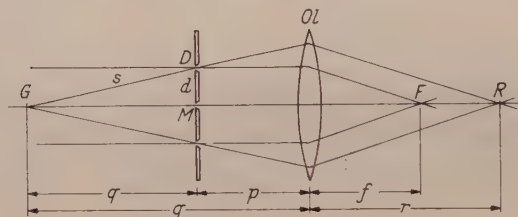


Fig. 1. Strahlengang bei der Dreispaltmethode.

Fragestellungen benutzt worden war. Dabei wurden wir auf eine Fehlerquelle aufmerksam, die bei Nichtkenntnis leicht zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen kann.

ZERNIKE benutzte folgende Anordnung (Fig. 1):

In parallel gerichtetes Licht wird ein Dreifachspalt gebracht und hinter einer Objektivlinse Ol das Beugungsbild mit einer Lupe beobachtet oder photographiert. ZERNIKE ging bei der Berechnung von der Tatsache aus, daß im Brennpunkt der Objektivlinse die optischen Wege der drei Strahlen gleich sind, jedoch bei einem größeren bzw. kleineren Abstand r von der Linse der Weg des Mittelstrahles um

$$\Delta l = \frac{d^2}{2} \cdot \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{r} \right) \quad (1)$$

länger bzw. kürzer als der der beiden Randstrahlen ist (f = Brennweite der Linse; d = Spaltabstand). Zur Messung werden die Punkte benutzt, an denen

$$\Delta l = \pm m \cdot \frac{\lambda}{4} \quad m = 1, 3, 5, \dots \quad (2)$$

ist, denn dort verdoppelt sich in charakteristischer Weise die periodische Struktur des Beugungsbildes.

Zur Prüfung der Formel (1) beobachteten wir die Punkte, an denen in Gl. (2) $m = \pm 5, 3, 1$ betrug. Der verwendete Dreifachspalt¹ hatte eine Stegbreite von 1,0 mm und drei gleich breite Spaltöffnungen von je 60 μ . Die Objektivlinse war eine Steinheil-Spektrographenlinse von 650 mm Brennweite. Beobachtet wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 5461 \text{ \AA}$. In Tabelle 1 sind die gefundenen Werte eingetragen.

Löst man Gl. (1) nach den konstanten Faktoren auf,

$$\frac{2d^2}{f \cdot \lambda} = \frac{m \cdot r_m}{r_m - f} \quad (3)$$

und setzt die gemessenen Werte in die rechte Seite der Gl. (3) ein, so erhält man die Werte der Spalte 4, Tabelle 1. Wurde der Spaltabstand d mit dem Komparator gemessen, und dieser Wert

mit f und λ in die linke Seite eingesetzt, so ergab sich der Wert 6,33. — Die Veränderlichkeit der Daten der Spalte 4, die eigentlich konstant bleiben müßten, kann natürlich zu einer Fälschung der Meßergebnisse führen. Sie rührt daher, daß der Dreifachspalt nicht parallel auf die Hauptebene der Objektivlinse projiziert wird, wenn außerhalb des Brennpunktes beobachtet wird.

Beobachten wir in einem Abstand $r > f$, dann laufen dort konphas Strahlen zusammen, die wir uns von einem Punkt G ausgegangen denken können, der nach der Linsenformel um $g = \frac{r \cdot f}{r - f}$ vor der Linse liegt. Das Licht muß jedoch durch den Dreifachspalt gegangen sein, der sich im Abstand p vor der Linse befinden möge (Fig. 1). Da der optische Weg aller Strahlen vom Gegenstandspunkt G zum Beobachtungspunkt R gleich groß ist, auf den Dreifachspalt aber tatsächlich ebene Wellen auf-fallen, findet man die Differenz der optischen Wege des Strahles durch den Außenspalt D gegenüber dem Strahl durch den Mittelspalt M als

$$\Delta l = s - q,$$

wobei

$$q = GM = \frac{r \cdot f}{r - f} - p$$

und

$$s = GD = \sqrt{q^2 + d^2}$$

¹ Der Werkstatt unseres Instituts unter Leitung von Herrn Obermeister SPEIDEL danke ich sehr für den angefertigten Dreifachspalt.

† Für $r < f$ verläuft die Rechnung mit einer virtuellen Gegenstandsebene hinter der Linse genau so.

Tabelle 1.

1	2	3	4
m	r_m cm	$r_m - f$ cm	$m \frac{r_m}{r_m - f}$
— 5	32,8	— 32,2	5,09
— 3	42,2	— 22,8	5,56
— 1	55,6	— 9,4	5,92
1	76,6	11,6	6,60
3	114,6	49,6	6,92
5	202	137	7,36

ist. Den Fall $q/d \leq 1$ können wir ausschließen, denn dies ist die Bedingung für die Abbildung einer d -Umgebung um den Spalt. Hier versagt die Methode. Im allgemeinen wird $q \gg d$ sein. Dann wird

$$s = q + \frac{d^2}{2q}$$

und

$$\Delta l = \frac{d^2}{2} \cdot \frac{r-f}{rf-p(r-f)}. \quad (4)$$

Arbeiten wir mit endlichem Abstand b des Beleuchtungsspalt B vom Dreifachspalt, dann ist der Wegunterschied

$$\left. \begin{aligned} \Delta l &= (GD - GM) - (BD - BM) \\ &= \frac{d^2}{2} \cdot \left(\frac{r-f}{rf-p(r-f)} - \frac{1}{b} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Wir können nun verschiedene Fälle unterscheiden. Zunächst gehen wir von Gl. (4) aus, also von parallel einfallenden Strahlen.

Fall I: $p = 0$.

Wenn der Dreifachspalt sich in der Hauptebene der Linse befindet, was jedoch meist experimentell nicht möglich sein wird, erhalten wir die Formel von ZERNIKE

$$\Delta l = \frac{d^2}{2f} \cdot \left(1 - \frac{f}{r} \right).$$

Sie ist also in der oben abgeleiteten Gl. (4) als Grenzfall mit enthalten.

Fall II: $p = f$.

Befindet sich der Dreifachspalt im vorderen Brennpunkt der Objektivlinse, so wird

$$\Delta l = \frac{d^2}{2f} \cdot \left(\frac{r}{f} - 1 \right). \quad (6)$$

Es wird also die gesuchte Größe Δl direkt proportional der Meßgröße r . Dies ist experimentell sehr günstig, denn es kann die Verschiebungsskala linear in der Wegdifferenz Δl geeicht werden.

Im Zwischengebiet muß nach Gl. (4) gerechnet, also der Abstand des Spalt B von der Objektivlinse mit berücksichtigt werden, außer man beobachtet nur in der unmittelbaren Umgebung vom Brennpunkt F der Objektivlinse, wie es ZERNIKE beim Vermessen von Phasenblättchen für das Phasenkontrastmikroskop tun konnte. Dort berühren sich alle Kurven nach den Gln. (1), (4) und (6).

Mit der schon oben erwähnten Anordnung prüften wir die Gl. (4) nach. In Fig. 2 wurden die Werte mit den nach Gl. (4) berechneten Kurven eingetragen. Die Meßpunkte liegen jetzt im gesamten Gebiet auf den berechneten Kurven. Sie zeigen aber auch, daß, wenn man

nicht nur Wegunterschiede von $\lambda/4$ messen will, schon bei einem geringen Abstand des Dreifachspaltes von der Objektivlinse ein Nicht-

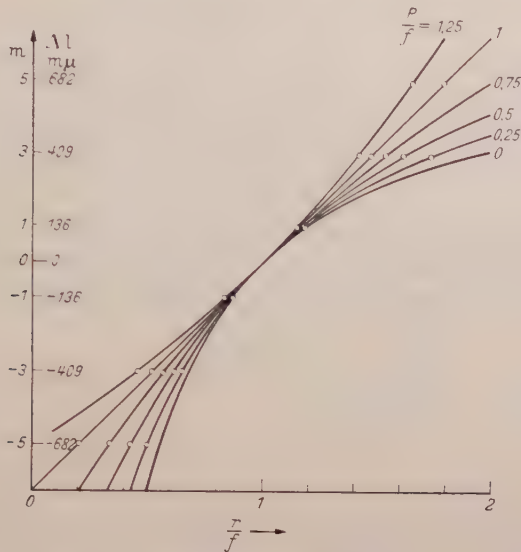


Fig. 2. Vergleich der Formel (4) mit dem Experiment. Ausgezogene Kurve nach Gl. (4) berechnet. Eingetragene Meßpunkte experimentell gemessen. $\lambda = 546 \text{ m}\mu$; $f = 650 \text{ mm}$; $d = 1,06 \text{ mm}$.

berücksichtigen dieses Abstandes zu Fehlern führen kann, die bei der hohen Empfindlichkeit der Methode durchaus spürbar sind.

Fall III.

Arbeiten wir bei endlichem Lichtspaltabstand b vom Dreifachspalt nach Gl. (5) und setzen wieder $p=f$, dann wird

$$\Delta l = \frac{d^2}{2f} \cdot \left(\frac{r}{f} - \frac{f}{b} - 1 \right). \quad (7)$$

Es bleibt also auch in diesem Strahlengang die Proportionalität zwischen r und Δl erhalten. Der Proportionalitätsfaktor $d^2/2f$ kann bei allen Anwendungsmethoden durch Ausmessen verschiedener $\lambda/4$ -Punkte (mit oder ohne Prüfschicht vor dem Dreifachspalt) gemessen werden.

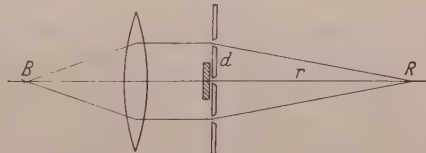


Fig. 3. Strahlengang ohne Objektivlinse.

Schließlich hat sich bei uns noch eine Anordnung bewährt (Fig. 3), bei der ganz auf die Objektivlinse verzichtet wird, an deren Güte doch einige Anforderungen gestellt werden, weil sie im Interferenzstrahlengang liegt. In dieser Form wurde die Methode von E. MENZEL [4] auch auf das Mikroskop übertragen. Der Abstand r wird hier vom Dreifachspalt aus gerechnet.

Wie man leicht sieht, gilt für diesen Fall die Gleichung

$$\Delta l = \frac{d^2}{2} \cdot \frac{1}{r}, \quad (8)$$

solange tatsächlich ebene Wellen auf den Dreifachspalt fallen. Ist diese Voraussetzung nicht mehr gegeben, so kommt einfach ein für jeden Krümmungsradius der ankommenden Kugelwellen konstantes additives Glied entsprechend Gl. (5) dazu, das sich leicht experimentell bestimmen läßt.

In Tabelle 2 sind Werte zusammengestellt, die bei der Erprobung dieses Verfahrens gewonnen wurden. Die Anzahl m der Vielfachen von $\lambda/4$, bei denen beobachtet wurde, ist in Spalte 1 eingetragen.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6
m	r_m cm	$\frac{d^2}{2} \cdot \frac{1}{r_m}$ Å	$\frac{m}{4} \cdot \lambda$ Å	$\frac{\delta r}{r}$ o/oo	$\delta(\Delta l)$ Å
5	82,28	6819	6826	3,1	21
7	58,66	9564	9556	2,6	25
9	45,65	12290	12287	3,2	38
11	37,35	15022	15017	2,8	42

Auch hier konnte aus zwei aufeinanderfolgenden $\lambda/4$ -Punkten nach der Gleichung

$$\frac{\lambda}{4} \cdot (m - n) = \frac{d^2}{2} \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right)$$

die Größe $d^2/2$ gefunden werden. Sie betrug in guter Übereinstimmung mit Komparatormessungen $0,561 \text{ mm}^2$. Die r_m -Werte sind Mittelwerte aus je 10 Messungen. Der daraus bestimmte mittlere Fehler führt zu den relativen Fehlern $\delta r/r$ und zu den mittleren Fehlern $\delta(\Delta l)$, wie sie in Spalte 5 bzw. 6 aufgezeichnet sind. Obwohl es zunächst beim Experimentieren als günstig erscheinen mag, die hohen absoluten Einstellschärfen bei großem m zu benutzen, so sieht man doch, daß m nicht zu groß werden darf. Der Vergleich der Spalten 3 und 4 zeigt jedoch, daß man durchaus die Genauigkeit von 20 Å erreicht.

Die hier beschriebenen Messungen wurden alle bei gleicher Spaltöffnung und ohne Intensitätsausgleich ausgeführt, denn die uns interessierenden Phasenobjekte waren klar durchsichtig (freitragende Aluminiumoxydhäute nach dem von uns beschriebenen Verfahren [5]). Für absorbierende Objekte ist ein Intensitätsausgleich, wie ihn FLEISCHMANN und SCHOPPER [6] für das Verfahren vorgeschlagen hat, zu empfehlen.

Die Methode, auf die mich Herr Dr. habil. E. MENZEL aufmerksam machte, wurde im Rahmen einer Arbeit erprobt, die unter Herrn Prof. Dr. W. KOSSEL ausgeführt wurde. Ihnen bin ich für das mir entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet.

Literatur.

- [1] KOSSEL, W., u. K. STROHMAIER: Z. Naturforsch. **6a**, 504 (1951). — [2] ZERNIKE, F.: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 326 (1950). — [3] VÄISÄLÄ, Y.: Ann. Univ. Fennicae Aboensis, Ser. A 1, Nr 2 (1923). — Siehe auch PICT, J., u. H. JENSEN: Z. Instrumentenkde. **61**, 361 (1941). — [4] MENZEL, E.: Naturwiss. **39**, 398 (1952). — [5] STROHMAIER, K.: Z. Naturforsch. **6a**, 508 (1951). — [6] FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **130**, 304 (1951).

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

Begründung einer Algebra physikalisch beobachtbarer Funktionen mittels Faltungsoperationen.

**I. Präzisionen, Funktionenkomplex, Punktfunktionen,
Fourier-Transformation eines Komplexes, Integro-Differentialoperator.**

Von

R. HOSEMANN und S. N. BAGCHI *.

(Eingegangen am 5. Februar 1953.)

I. Einleitung.

Die Bedeutung der FOURIER-Transformation für viele Zweige der reinen und angewandten Physik ist bekannt. In zahlreichen in den letzten Jahren erschienenen Monographien über diesen Gegenstand wird immer wieder betont, daß sie nicht zuletzt aus diesem praktischen Grunde geschrieben wurden. Sobald man aber etwas tiefer geht und nach Anleitungen sucht, um spezielle Transformationsprobleme zu lösen, erlebt man oftmals Enttäuschungen. Trotz der fast erdrückenden Zahl von Konvergenzkriterien, Theoremen, Lemmas, Sätzen und Hilfssätzen ist es oft nicht möglich, Auskunft über gewisse Funktionen zu erhalten, die zumindest idealisiert in Form von Beugungsbildern, Röntgendiagrammen oder Spektren vorliegen.

Dieser Mißstand ist allgemein bekannt. Um ihn abzustellen, kann man beispielsweise den RIEMANNschen Integralbegriff durch denjenigen von LEBESGUE erweitern oder den CAUCHYschen Hauptwert von uneigentlichen Integralen definieren. Auch wurden von PLANCHEREL weniger scharfe Konvergenzanforderungen ersonnen oder man erzwang diese Konvergenz dadurch, daß man sich auf die Berechnung komplexer Frequenzen und Streuwinkel beschränkte. Gegen dieses in der Theorie der LAPLACE-Transformation allgemein übliche Verfahren ist solange nichts einzuwenden, als man das LAPLACE-Integral nach Durchführung gewisser Operationen wieder in den physikalischen Raum zurücktransformiert, wie dieses zuerst von HEAVISIDE gemacht wurde. Gerade für die Theorie der partiellen Differentialgleichungen sind dadurch, wie bekannt, große Fortschritte erzielt worden. Doch ist es gefährlich, wenn man die LAPLACE-Transformierte etwa mit dem Beugungsbild oder einem Frequenzspektrum gleichsetzt, solange es nicht gelingt, ihre Konvergenz auch für reelle Frequenzen und Streuwinkel zu erreichen.

* University College of Science, Calcutta, Indien.

Dieses gelang in vielen praktisch interessanten Fällen erst durch Einführen der DIRACSchen δ -Funktion. Die Bedeutung dieser Erweiterung für die theoretische Physik ist vor allem darin begründet, daß der FOURIER-Transformierten im Gegensatz zu der meist nur außerhalb der reellen Achse definierten LAPLACE-Transformierten eine hohe physikalische Realität zukommt. SCHWARTZ hat die δ -Funktion einer eingehenden Kritik unterzogen und sie, um Worte von DOETSCH zu gebrauchen, erstmalig in die Analysis „legitim eingebürgert“. Hand in Hand damit erweiterte er damit den klassischen Begriff der Funktionen durch die „Distribution“, welches ein lineares Funktional darstellt, in das die ursprüngliche Funktion eingebettet ist.

Die vorliegende Untersuchung geht von einer höchst einfachen Grundbetrachtung über die experimentelle Beobachtbarkeit einer Funktion aus. Die Fruchtbarkeit dieses Gedankens wurde wohl zuerst von WIENER erkannt¹. Ein Leitprinzip jeglicher physikalischer Forschung ist es ja, tunlichst nur über solche Parameter Aussagen zu machen, die außerhalb der Meß- und Beobachtungsfehler und innerhalb des Meßbereiches eines Beobachtungsgerätes liegen. Nur so wird man vor reiner Spekulation bewahrt. Beispielsweise wird man bei Benutzung eines Lichtmikroskopes keine Aussagen über Form und Größe von Partikelchen machen wollen und dürfen, deren Linearausdehnung unterhalb 1000 Å liegt. Sie alle sind in bezug auf das benutzte Beobachtungsgerät „punktförmig“. Der Begriff des Punktes ist, was sich als wesentlich herausstellt, ein höchst relativer. Dennoch kann man von ihm gewisse Integraleigenschaften, beispielsweise seine Lage in Raum und Zeit und sein Gewicht eindeutig feststellen, dieses natürlich aber auch nur innerhalb der gegebenen Meßgenauigkeit. Es ist weiterhin zu bemerken, daß diese Ungenauigkeiten nicht mit denen der HEISENBERGSchen Unbestimmtheitsrelation verwechselt werden dürfen, da sie selbst bei gegen Null konvergierendem Wirkungsquantum infolge der Mangelhaftigkeit irdischer Versuchsanordnung stets bestehen. Alle im Verlaufe seines Experimentes gemachten Beobachtungen versucht der Beobachter durch Einführung algebraischer Gleichungen quantitativ zu beschreiben, doch stellt das Gleichheitszeichen dann eine Identität wieder nur innerhalb der Meßfehler dar. Durch Einführen des Faltungsproduktes läßt sich dieser zunächst vielleicht etwas vage anmutende Sachverhalt sehr genau präzisieren. Der Vorteil dieses Vorgehens besteht darin, daß man bei jedem einzelnen der nun vorzunehmenden Schritte in der mathematischen Beschreibung Stichproben in allen Richtungen machen kann und nicht gezwungen ist, schon vorzeitig „Operatoren“ einzuführen, durch die allzu oft unkontrollierbare Fehlerquellen eingeschleppt wurden. In

¹ Aber auch bei SOMMERFELD (1947) findet man bemerkenswerte Ansätze zu diesem Gedanken, beispielsweise den „Konvergenzfaktor“.

jeder Phase der mathematischen Entwicklung läßt sich durch den Grenzübergang nach verschwindenden Meßfehlern und unbegrenzt großem Meßbereich der Anschluß an die gewohnte mathematische Darstellung gewinnen, dieses aber nur im Limes!

Statt der Distribution erscheint im folgenden zwanglos der Begriff des Funktionenkomplexes, das ist die Mannigfaltigkeit aller der mathematischen Funktionen, die innerhalb der Meßgenauigkeit den experimentell gefundenen Tatbestand erklären können. Für den Limes verschwindenden Meßfehlers entartet dieser Komplex in Funktionen, die bis auf Punktfunktionen sowie gewisse andere Faltungsprodukte aus der mathematischen Literatur bekannt sind. Sie unterscheiden sich nur auf Nullmengen und einer unauflösbaren Fluktuation. An diesem Punkte scheidet sich streng die mathematische Problemstellung ab, die sich etwa unter Zuhilfenahme des LEBESGUESchen Integralbegriffes mit derartigen Komplexen beschäftigen mag. Vom physikalischen Standpunkt aus interessiert meist nur jeweils eine Funktion dieses Komplexes. Sie kann z. B. (braucht es aber durchaus nicht) in ihrer Fluktuation normiert und von verschwindender Nullmenge sein und entspricht bei endlichem Meßfehler mit symmetrischem h den physikalisch beobachtbaren Funktionen¹.

Die vorliegende Untersuchung weist bisweilen auf eine Fortsetzung hin, die demnächst erscheinen wird.

II. Die Präzision einer Messung.

Beobachtbare Funktionen und Funktionenkomplexe.

Um irgendeinen zeitlichen Vorgang zu studieren, benötigt man neben der Angabe des Wertes der zu studierenden physikalischen Größe g auch diejenige des Zeitpunktes t , für die dieser Wert gilt. Zu messen sei z. B. die Zeitdauer t_0 , die eine immer unter denselben Bedingungen abgeworfene Kugel benötigt, um ihr Ziel zu erreichen. Selbst wenn diese Zeitdauer t_0 bei jedem neuen Versuch genau die gleiche sein sollte, so ist die Wahrscheinlichkeit dW , mit einem vorgegebenen Zeitmeßinstrument die Zeitdauer t im Intervall dt zu messen, gegeben durch

$$dW(t) = h(\delta t, t - t_0) dt, \quad (1)$$

wobei bei der (an sich nicht notwendigen) Annahme des GAUSSschen Fehlergesetzes gilt:

$$h(\delta t, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \delta t} e^{-(t/\delta t)^2}. \quad (2)$$

$1/\delta t^2$ ist der Präzisionsfaktor des Instrumentes (vgl. SOMMERFELD 1947). Die Meßgrößenverteilung (1) beobachtet man, wie aus der Wahrschein-

¹ Vorteilhafterweise wird man sich von einem gegebenen Funktionenkomplex eine Funktion aussuchen, die besonders gut zu handhaben ist, doch braucht man dies nicht zu tun.

lichkeitsberechnung bekannt ist, bei einer endlichen Zahl von Einzelmessungen nur innerhalb der statistischen Schwankungen genau. Um die Statistik h also genügend genau messend zu erforschen, muß man den Meßvorgang unzählige Male wiederholen, wobei die Kugel auch wirklich jedesmal dieselbe Zeit t_0 benötigt. Bei unendlich hoher Präzision, also gegen Null gehendem Meßfehler wird jeder Meßvorgang zu der einen Meßzeit t_0 führen. Nur hier genügt eine einzige Messung. Die Wahrscheinlichkeit dW ist dann also für $t \neq t_0$ verschwindend klein, wobei definitionsgemäß gelten muß

$$\int \frac{dW}{dt} dt = \int h dt = 1. \quad (3)$$

Eine derartige h -Funktion nennt DIRAC für $t_0 = 0$ „ δ -Funktion“.

$$\delta(t) = 0 \quad \text{für} \quad t \neq 0, \quad \int \delta(t) dt = 1. \quad (4)$$

Dieser so definierten δ -Funktion begegnet man vielerorts mit bemerkenswertem Mißtrauen und dieses offensichtlich nicht ganz unberechtigt, da Funktionen nach Gl. (2) mit abnehmendem Meßfehler nicht gleichmäßig gegen die δ -Funktion konvergieren. [Vgl. dazu aber die EWALD-sche Definitionsgleichung (39).]

Betrachtet werde als nächstes ein Zeitvorgang $g(t)$, der in einem ganzen Zeitintervall von Null verschiedene Werte hat. Die Wahrscheinlichkeit, die zur Zeit $t = u$ vorhandene Größe $g(u)$ irrtümlicherweise dem Zeitpunkte t zuzuordnen ist nach (1) zweifellos gegeben durch

$$h(t - u) dt. \quad (5)$$

Selbst wenn die Präzision der g -Messung beliebig groß ist, so ordnet der mit dem durch (1) definierten Meßinstrument ausgerüstete Beobachter dem Zeitpunkt t daher in Verknüpfung der wahren Sachlage den folgenden Funktionswert $k(t)$ zu¹.

$$k(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(u) h(t - u) du. \quad (6)$$

¹ Unmißverständlicher schreibt man statt (6) besser

$$k(t) = \int_{-1/\delta v}^{1/\delta v} g(u) h(t - u) du,$$

wobei $\pm 1/\delta v$ die Grenzen des Meßbereiches für t sind [Definition hierzu s. Gl. (24)]. Erst mit zunehmender Präzision $1/\delta v^2$ wachsen die Grenzen ins Unendliche, wobei k dann nach dem CAUCHY'schen Konvergenzkriterium als uneigentliches Integral (6) konvergieren kann. Gelegentlich wird dieser Sachverhalt auch in der Form ausgedrückt:

$$k(t) = \lim_{\rightarrow -\infty} \int_{\rightarrow -\infty}^{\rightarrow \infty} g(u) h(t - u) du,$$

wobei die Konvergenz erhalten bleiben muß, wenn die Grenzübergänge auf beiden Seiten unabhängig voneinander erfolgen.

Natürlich gilt auch diese Gleichung nur, wenn der Meßvorgang unzählige Male wiederholt wird. Andernfalls aber und beim Vorliegen eines Meßfehlers in der g -Messung selbst, gilt das Gleichheitszeichen in (6) nicht mathematisch streng. Wir sagen vielmehr, das wirklich beobachtete k ist innerhalb der Meßfehler (also statistische Schwankungen δh plus Meßfehler δg) durch das Integral (6) gegeben. Integrale der Form (6) sind aus der Theorie der LAPLACE-Transformation schon lange bekannt (vgl. z.B. DOETSCH 1950). Wir sagen, k entsteht aus g und h , indem man g mit h faltet (oder umgekehrt) und führen dafür mit EWALD (1940) das Symbol ein¹:

$$k(t) = g \widehat{h}. \quad (7)$$

Getreu unserem Vorsatz, nur physikalisch beobachtbare Größen miteinander in Zusammenhang zu bringen, werden wir uns in Zukunft nun mit Gleichungen zwischen k -Funktionen zu beschäftigen haben². Es sei z.B. ein g in folgender Weise gegeben:

$$g(t) = \begin{cases} a_1 & \text{für } t < t_0 \\ a_2 & \text{für } t > t_0. \end{cases} \quad (8)$$

Bezeichnet ferner

$$\int_{-\infty}^t h(u) du = h^{(-1)}(t)$$

das „Fehlerintegral“, so folgt aus (7) nach einfacher Umformung:

$$k(t) = a_1 h^{(-1)}(t_0 - t) + a_2 h^{(-1)}(t - t_0). \quad (9)$$

Offensichtlich dominiert für $t < t_0 - \delta t$ der linke, für $t > t_0 + \delta t$ der rechte Summand, während an der Stelle $t = t_0 + c \delta t$ mit $|c| \lesssim 1$ je nach der individuellen Beschaffenheit der Fehlerstatistik h das arithmetische Mittel beider Funktionswerte erreicht wird:

$$k(t) = \begin{cases} a_1 & \text{für } t \ll t_0 - \delta t \\ \frac{1}{2}(a_1 + a_2) & \text{für } t = t_0 + c \delta t; \quad |c| \lesssim 1 \\ a_2 & \text{für } t \gg t_0 + \delta t. \end{cases} \quad (10)$$

Hinreichende, aber nicht notwendige Bedingung für $c = 0$ ist es, daß h um $t = 0$ symmetrisch ist. Die g -Funktion wird also durch den Faltungsprozeß (6) und (7) zu einer beobachtbaren Größe k „geglättet“ (smoothened, vgl. auch WIENER 1951), wobei der Verlauf von g und seinen Ableitungen allgemein in der δt -Umgebung von Sprüngen entsprechend (7) zu $k(t)$ verschmiert wird, das beobachtbare k umgekehrt also in diesen

¹ Oft wird hierzu auch das Symbol $g \star h$ verwandt.

² Ähnliche Gedanken über beobachtbare und rein mathematische Funktionen findet man auch bei WIENER (1954). Statt der Faltungsoperation verwendet er ein Fehlerquadratintegral.

δt -Bereichen durch die Charakteristik von h wesentlich beeinflußt, also gegenüber g verfälscht wird. Es hat darum auch gar keinen Sinn, etwa eine Sprungstelle, wie die in (8) und (10) beschriebene innerhalb ihrer δt -Umgebung genauer untersuchen zu wollen, denn man findet doch immer wieder Zusammenhänge, die ganz wesentlich durch h beeinflußt werden. Man sagt: die Fehlerstatistik h verbietet es, Feinheiten von k innerhalb von δt -Umgebungen auflösen zu wollen. Erst wenn h „punktförmig“ genug ist gegenüber den „Feinheiten“ von g , entartet k für $c = 0$ zu:

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} k = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \widehat{g h} = g_{\text{norm}}. \quad (11)$$

Zum Beispiel entsteht auf diese Weise aus (8) für symmetrisches $h(t) = h(-t)$:

$$g_{\text{norm}} = \begin{cases} a_1 & \text{für } t < t_0 \\ \frac{1}{2}(a_1 + a_2) & \text{für } t = t_0 \\ a_2 & \text{für } t > t_0. \end{cases} \quad (12)$$

Diese Funktion ist, wie man sagt, in bezug auf ihre Fluktuation normiert. Für unsymmetrische h -Statistiken unterscheidet sie sich aber in einer Nullmenge von g_{norm} , indem $g(t_0)$ von h abhängig ist. Man überzeugt sich leicht durch Entwicklung von g in eine TAYLORSche Reihe, das auch alle Ableitungen $g^{(n)}$ von g für symmetrisches h normiert werden. Es gilt dann also für jede Stelle t_0 des Meßbereiches:

$$g_{\text{norm}}^{(n)}(t_0) = \frac{1}{2} \left[\lim_{t \rightarrow t_0 - 0} g^{(n)}(t) + \lim_{t \rightarrow t_0 + 0} g^{(n)}(t) \right]. \quad (13)$$

Dabei bedeutet der linksstehende Limes wie üblich die Annäherung an t_0 von links, der rechtsstehende die Annäherung von rechts. Derartige normierte Funktionen spielen in der Theorie der FOURIER-Transformation eine große Rolle, indem nur für sie eine Eineindeutigkeit auch in bezug auf Nullmengen erwartet werden kann¹. Da wir unsere Betrachtungen aber auf physikalisch beobachtbare Funktionen beschränken wollen und den Einfluß der h -Statistik auch im Grenzfall verschwindender Meßfehler auf die Punktmenge erkannt haben, so fassen wir alle auf

¹ Unter „Eineindeutigkeit“ einer Funktion g wird verstanden, daß sie in dem FOURIER-Raum transformiert und von dort wieder zurücktransformiert, wieder auf dieselbe g -Funktion führt. Man sagt, für derartige g -Funktionen habe das Integraltheorem der FOURIER-Transformation Gültigkeit. Bei verschwindenden Meßfehler gilt es sicher also nur für Funktionen g_{norm} , wenn man streng mathematisch vorgehen will. Für die obenbegründete physikalische Problemstellung reicht es jedoch stets völlig aus, wenn man alle g -Funktionen eines Funktionenkomplexes hierbei als eineindeutig transformierbar zuläßt, die das eine g_{norm} mit enthalten, denn sie alle unterscheiden sich nur „auf Nullmengen“ und dieses bedeutet, wie wir sahen, den Resteinfluß der Fehlerstatistik h für $\delta t \rightarrow 0$, der mit den eigentlichen Funktionen selbst also nichts zu tun haben kann.

Nullmengen verschiedenen Funktionen zu einem „Funktionenkomplex“ zusammen, von dem insbesondere die durch (12) und (13) definierte Funktion der beobachtbaren Größe bei symmetrischer Fehlerstatistik und Abstraktion auf Meßfehler Null entsprechen würde¹. Weit interessanter wird die Frage in bezug auf den Funktionenkomplex, wenn man k -Funktionen bei endlichem Meßfehler studiert. Beobachtet sei z. B. innerhalb der Meßfehler und des Meßbereiches:

$$k(t) = t \quad \text{für} \quad |t| \leq t_m. \quad (14)$$

In Gl. (7) kann man nun zur Befriedigung von (14) eine ganze Reihe höchst verschiedener g -Funktionen einsetzen, z. B:

$$\left. \begin{aligned} g(t) &= \frac{\sin 2\pi \Delta \nu t}{2\pi \Delta \nu} \\ g(t) &= \frac{\sin 2\pi \Delta \nu t}{2\pi \Delta \nu} \\ g(t) &= \frac{\operatorname{tg} 2\pi \Delta \nu t}{2\pi \Delta \nu} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

wobei stets

$$0 < \Delta \nu \ll 1/t_m.$$

Alle diese Funktionen und unzählige andere samt allen nur in Nullmengen von ihnen verschiedenen Funktionen gehören zum Funktionenkomplex (14). Daß sie sich außerhalb des Meßbereiches t_m zum Teil ganz wesentlich unterscheiden, kann unser Beobachter a priori nicht erkennen. Für die spätere Fragestellung ist das Verhalten der Funktionen außerhalb des Meßbereiches auch ganz gleichgültig, wie wir noch sehen werden.

Der Funktionenkomplex (15) läßt sich weiterhin noch in außerordentlichem Maße durch Addition von Fluktuationen erweitern, die nach Faltung mit h nur auf Nullwerte führen, experimentell also nicht beobachtbar sind. Diese Frage gewinnt in der Theorie der FOURIER-Transformation eine hohe Bedeutung. Beispielsweise kann man zu (15) die folgenden g -Funktionen addieren, deren $k(t) = 0$ innerhalb der Meßfehler².

$$k(t) = 0 \quad \text{für} \quad \left\{ \begin{aligned} t^n \sin t/\Delta t & \quad n > 0 \\ t^n \sin^n t/\Delta t & \quad m > 0 \text{ und ungerade} \\ t^n \left[\sin^{m+1} t/\Delta t - \frac{m}{m+1} \frac{m-2}{m-1} \dots \frac{3}{4} \frac{1}{2} \right] & \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

wobei stets

$$0 < \Delta t \ll \delta t.$$

¹ Die Theorie des LEBESGUESchen Maßes und Integrals (CARATHÉODORY 1918) beschäftigt sich mit dieser Art von Funktionenkomplexen und ihren Integralen.

² Beweis s. Anhang I. Der Fall $n = -1$ wird später behandelt [Gl. (96)].

Wir fassen dieses wichtige Ergebnis wie folgt zusammen:

Steht für den t -Raum ein Meßinstrument mit der Fehlertoleranz δt und als Beobachtungsintervall die Zeit $|t| \geq t_m$ zur Verfügung und ist die Größe Δt genügend klein gegen δt und $1/\Delta v$ genügend groß gegen t_m , so kann man innerhalb der Beobachtungsfehler experimentell nicht zwischen den Funktionen g eines Funktionenkomplexes unterscheiden, die sowohl in bezug auf ihre Nullmengen [allgemeiner gesagt: in bezug auf ihr Verhalten in δt -Umgebungen von Feinheiten von $k(t)$] als auch in bezug auf ihr Verhalten außerhalb des Meßbereiches, als auch in bezug auf eine schnell genug erfolgende Fluktuation untereinander differieren. Selbst bei beliebig hoher Meßgenauigkeit $\delta t \neq 0$ bleibt diese dreifache Mannigfaltigkeit bestehen. Welche der Funktionen dieses Komplexes der Beobachter zur quantitativen Ausgestaltung einer Theorie seiner Beobachtungsgrößen auch wählen mag, das Ergebnis muß mit allen seinen Folgerungen stets dasselbe sein.

Die reine Mathematik beschäftigt sich im Gegensatz dazu nicht mit den Limes gegen Null konvergierender Ungenauigkeit, sondern setzt von vornherein voraus, die Ungenauigkeit der Beobachtungen sei identisch null. Die dadurch entstehenden, allgemein bekannten und mannigfaltigen Schwierigkeiten lassen sich in einfacher Weise durch die oftmals ungleichmäßige Konvergenz des folgenden Limes erklären:

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} k(\delta t, t) \neq k(0, t). \quad (17)$$

Der rechtsstehende Ausdruck stellt die Funktion als solche, nicht aber die Funktion, soweit sie nur beobachtbar ist, dar. Die mit dem Studium der Funktionen als solcher zusammenhängenden Fragen sind rein mathematischer Natur und haben beim Vorliegen einer ungleichmäßigen Konvergenz für die Physik und ihre Anwendungen kaum noch eine Bedeutung.

III. Die Präzision der FOURIER-Transformierten und ihre Berechnung.

Der Begriff des Unendlichen bei physikalisch beobachtbaren Funktionen.

Statt mittels eines Chronometers kann man einen Zeitvorgang $k(t)$ auch dadurch studieren, daß man sein Frequenzspektrum mißt¹. Dieses läßt sich bekanntlich wie folgt berechnen:

$$K_0(\nu) = \int_{-t_m}^{+t_m} k(t) e^{-2\pi i \nu t} dt. \quad (18)$$

Dieses Integral einer beobachtbaren Größe k im endlichen Zeitintervall $2t_m$ ist natürlich stets konvergent. Die ν -Messung ist natürlich auch mit

¹ Akustik: Tonfrequenzspektrometer; Optik: Spektrograph; Schwingungsforschung: Resonatoren. Elektrotechnik: Schwingkreise, Siebketten; Kristallographie: Amplitude der Kristallreflexe usw.

einem Fehler δv und einer Fehlerverteilung $H(\delta v, v)$ behaftet, die im speziellen Fall einer GAUSSschen Verteilung gegeben ist durch:

$$H(\delta v, v) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \delta v} e^{-(v/\delta v)^2}, \quad (19)$$

wobei der Meßbereich des Instrumentes beschränkt ist durch $|v| \leq v_m$. Das experimentell festgestellte Frequenzspektrum ist analog (7) gegeben durch¹:

$$K(v) = \widehat{K_0 H}. \quad (20)$$

Die Präzision $1/\delta t^2$ des als Chronometer benutzten Spektrographen läßt sich wie folgt berechnen:

Nach dem Shifttheorem der FOURIER-Transformation erzeugt ein gegen $k(t)$ um t_1 verzögerter Funktionsablauf statt (18) innerhalb der Meßfehler das Spektrum

$$\int_{-t_m}^{+t_m} k(t - t_1) e^{-2\pi i v t} dt = K_0 e^{-2\pi i v t_1}. \quad (21)$$

Vereinfachend ist dabei vorausgesetzt, daß $k=0$ für $|t| > t_m - |t_1|$. Gemessen wird jedoch nur entsprechend (20)

$$K'(v) = (e^{-2\pi i v t_1} K_0) \widehat{H}. \quad (22)$$

Am Ende des Frequenzmeßbereiches, wo man also die stärksten Unterschiede zwischen (20) und (22) feststellen kann, unterscheiden sie sich nur, wenn $v_m t_1$ nicht klein ist gegen 1. Somit liegt t_1 dann und dann nur beobachtbar außerhalb der Meßfehler, wenn dieses Produkt größenordnungsmäßig den Wert 1 erreicht oder übertrifft. Der Meßfehler δt selbst ist darum bis auf einen Faktor der Größenordnung 10^0 gegeben durch

$$\delta t \sim 1/v_m. \quad (23)$$

Benutzt man umgekehrt den Chronometer zur Frequenzmessung, so hat er größenordnungsmäßig hierfür eine Präzision

$$\delta v \sim 1/t_m. \quad (24)$$

Die Gln. (23) und (24) gelten universell für beliebige Beobachtungsmittel. Sie können auch als Definitionsgleichung der Meßfehler in einem Raum durch die Größe des Meßbereiches im anderen Raum aufgefaßt werden oder umgekehrt.

¹ Im FOURIER-Raum wird ein Faltungsprodukt in gleicher Weise wie durch (7) und (6) im physikalischen Raum definiert. (20) lautet z.B. ausgeschrieben

$$\widehat{K_0 H} = \int K_0(u) H(v-u) du.$$

Man gewinnt nun auch eine interessante Aussage darüber, welche Änderungen K erleidet, wenn sich etwa k außerhalb seines Meßbereiches, wo es also nach Definition nicht beobachtbar ist, ändert:

Es werde etwa k an der Stelle t_n um einen Betrag $Dk(t_n)$ verändert. Hierdurch entsteht in K der zusätzliche FOURIER-Summand

$$DK_0 = Dk(t_n) e^{-2\pi i \nu t_n}.$$

Erst nach Faltung mit H erhält man hieraus die beobachtbare Veränderung. Wie ein Vergleich mit den Gln. (16) zeigt, ist dieser Zuschlag immer dann nicht mehr beobachtbar, wenn die Ungleichung erfüllt ist:

$$|t_n| \gg |t_m|.$$

Je größer t_n ist gegenüber der Bereichsgrenze t_m , um so größer darf auch $Dk(t_n)$ sein, ohne daß diese zusätzliche Fluktuation einen bemerkbaren Meßeffect hervorruft. Dies ist gleichbedeutend damit, daß man bei der Auswahl irgendeiner Funktion g zur Erklärung einer beobachtbaren Größe k so zu verfahren hat, daß sich diese g -Funktion innerhalb des Meßbereiches von k nur sehr wenig unterscheidet, mit wachsender Entfernung außerhalb der Meßbereichsgrenzen aber schließlich einen beliebig anderen Verlauf nehmen darf. Dieses ihr Verhalten außerhalb des Meßbereiches kann man auch als ihr Verhalten „im Unendlichen“ bezeichnen, wobei man meßtechnisch aber im Gegensatz zur mathematischen Definition alle die t -Werte als im Unendlichen liegend bezeichnet, die sich nur genügend weit entfernt von den Meßgrenzen t_m befinden. Die Transformierte des Funktionenkomplexes g , der zur beobachteten Größe k gehört, ist dann stets innerhalb der Meßfehler der Frequenzmessung auch identisch mit dem gemessenen K . Als Beispiel hierfür betrachten wir etwa den Funktionenkomplex der Gl. (15), der sich gewißlich in genügender Entfernung von der Meßbereichsgrenze t_m (ungenau gesagt: „im Unendlichen“) sehr stark untereinander unterscheidet. Dennoch liefern die dort angegebenen sin- und Sin-Funktionen, in den FOURIER-Raum transformiert, innerhalb der dortigen durch (24) definierten Meßfehler genau die gleiche beobachtbare Größe [vgl. Anhang VII und das zu Gl. (64) Gesagte]. Auch hier ist es wieder ohne weiteres möglich, die Meßfehlergrößen im Grenzwert gegen Null gehen zu lassen, wobei die Meßbereichsgrenzen dann gegen ∞ konvergieren. Man erhält völlig analog zu (17) für die K -Funktion dann im Grenzwert eine mathematisch genau definierte Größe, die sich aber in sehr vielen Fällen, nämlich überall dort wieder, wo eine gleichmäßige Konvergenz fehlt, völlig unterscheidet von der auf dem klassischen Wege $\delta\nu=0$ berechneten FOURIER-Transformierten von k :

$$\lim_{\delta\nu \rightarrow 0} K(\delta\nu, \nu) \neq K(0, \nu). \quad (25)$$

Mathematisch läßt sich der Sachverhalt folgenderweise präzisieren:

Es seien bei gegebener Meßfehlergröße δt , $\delta \nu$ und dadurch durch (23) und (24) bedingten Meßbereichsgröße zwei Hilfsgrößen $\Delta \nu$, Δt , wie folgt definiert:

$$0 < \Delta t \leq \delta t; \quad 0 < \Delta \nu \leq \delta \nu. \quad (26)$$

In den Meßbereichen seien mit der gegebenen Ungenauigkeit beobachtet die Funktionen $k(\delta t, t)$ und $K(\delta \nu, \nu)$. Man sucht dann für beide innerhalb ihrer Meßbereiche irgendwelche mathematischen Näherungen $g(t)$ und $G(\nu)$, die sich mittels der Parameter $\Delta \nu$ und Δt in jedem Falle finden lassen [vgl. Gl. (15) und (16)] und außerhalb der Meßbereiche beliebig verlaufen können. Dann liefern alle Integrale

$$\left. \begin{aligned} K(\delta \nu, \nu) &= \left\{ \int_{-1/\Delta \nu}^{1/\Delta \nu} k(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \right\} H(\delta \nu, \nu) \\ k(\delta t, t) &= \left\{ \int_{-1/\Delta t}^{1/\Delta t} K(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu \right\} h(\delta t, t) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

innerhalb der Meßfehler wieder jeweils einen Funktionenkomplex. Bildet man nun durch sukzessive Verkleinerung der Meßfehlergrößen $\delta \nu$, δt den Limes beider Integrale (27), so sagt man, K sei die FOURIER-Transformierte von k und k sei die Invers-FOURIER-Transformierte von K , wenn die folgenden Relationen erfüllt sind:

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\delta t \rightarrow 0} k(\delta t, t) &= k(t) \\ \lim_{\delta \nu \rightarrow 0} K(\delta \nu, \nu) &= K(\nu) \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Welche der g - bzw. G -Funktionen der jeweiligen Funktionenkomplexe man zur Berechnung dieser Grenzwerte (28) benutzt hat, ist auf das Resultat ohne Einfluß. Zur Vereinfachung des Formalismus kann man auch den „Operator“ der FOURIER-Transformation \mathfrak{F} und denjenigen der Inverstransformation \mathfrak{F}^{-1} einführen und sagt dann im Falle der Gültigkeit von (28), G sei die FOURIER-Transformierte von g und g sei die Inverstransformierte von G :

$$\left. \begin{aligned} G(\nu) &= \mathfrak{F}(g) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) e^{-2\pi i \nu t} dt \\ g(t) &= \mathfrak{F}^{-1}(G) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu) e^{2\pi i \nu t} d\nu \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Dabei umfassen die Funktionen g und G jeweils wieder einen Funktionenkomplex, dessen Einzelfunktionen sich voneinander aber nur in bezug auf Nullmengen und unauflösbare Fluktuationen unterscheiden

können. Die vor der Vornahme des Limes (28) bestehenden Freiheiten dieser Funktionen außerhalb der jeweiligen Meßbereiche sind nun wirklich auch mathematisch „ins Unendliche“ gerückt und darum auch in den Endformeln meistens nicht mehr erkennbar.

Nimmt man statt der Zeit t den Ortsvektor x im physikalischen Raum, statt v den „reziproken“ Ortsvektor b im entsprechenden FOURIER-Raum, ist ferner (b, x) das skalare Produkt beider Vektoren, dv_x ein Volumelement im physikalischen Raum und dv_b ein solches im FOURIER-Raum, so lassen sich in gleicher Weise durch einen (28) völlig entsprechenden Grenzübergang die folgenden FOURIER-Transformationen anschreiben:

$$G(b) = \mathfrak{F}(g) = \int g(x) e^{-2\pi i(xb)} dv_x, \quad (30)$$

$$g(x) = \mathfrak{F}^{-1}(G) = \int G(b) e^{2\pi i(bx)} dv_b. \quad (31)$$

Für die Beobachtungsfehler und Meßbereichsgrenzen gilt in gleicher Weise die in (23) und (24)

$$\delta |b| \sim 1/|x_m|, \quad (32)$$

$$\delta |x| \sim 1/|b_m|. \quad (33)$$

Setzt man insbesondere

$$|b| \sim \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}, \quad (34)$$

wobei 2ϑ der Beugungswinkel eines Wellenzuges gegenüber seiner Einfallrichtung und λ seine Wellenlänge ist, so finden diese Gln. (30) bis (33) bekanntlich einen breiten Anwendungsbereich in großen Teilen der Physik. Für optisches Licht und ein abbildendes Linsensystem entspricht g z. B. der Transparenz einer als Objekt aufgestellten von hinten gleichmäßig belichteten Platte und G der Verteilung der Lichterregung in der bildseitigen Brennebene des Systems. Durch die Inverstransformation (31) entsteht aus dieser nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz oder, wie es ABBÉ in seiner Linsentheorie darlegte, wieder in der Bildebene das entsprechend vergrößerte oder verkleinerte Bild g . Zur Erhöhung der Genauigkeit δx beim Fehlen von Linsenfehlern usf. muß nach (33) in $\delta x \sim \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta_m}$ die rechtsstehende Größe, bekannt als Linsenapertur, vergrößert werden (ϑ_m Öffnungswinkel der Austrittspupille). Ähnliches gilt für Elektronenmikroskope. Oder ist g die Elektronendichteverteilung in einem Präparat, so ist G die Streuamplitude längs der Oberfläche der EWALDSchen Ausbreitungskugel bei Benutzung einer Röntgenstrahlung (Elektronenstrahlung) der Längenwelle λ . 2ϑ wird in diesem Falle meist „Streuwinkel“ genannt. Selbst wenn die benutzte Streukammer Streuwinkel bis 180° miterfaßt, ist hier also stets

$$b_m \leq \frac{2}{\lambda}. \quad (35)$$

Alle Reflexe mit größerem b erscheinen auf dem Röntgendiagramm nicht mehr. Die bei der Rückrechnung (31) daher erhaltene, durch (33) gegebene Fehlergröße δx liegt selbst bei Benutzung von Mo-K-Röntgenstrahlung in gewissen Partien des nun durch „FOURIER-Synthese“ errechneten $g(x)$ -Diagramms in der Größe von $0,3 \text{ \AA}$. Sie äußert sich meist in einer Welligkeit der Niveaulinien gleicher Elektronendichte, die vor allem in den äußersten Elektronenschalen sehr merklich sein kann (genannt „Abbrucheffekt“, vgl. HOSEMANN, BAGCHI 1953a).

Umgekehrt ist es bei einem nur auf $\pm \delta x$ genau definierten Präparat unsinnig, Aussagen über G außerhalb des Bereiches $b \sim 1/\delta x$ machen zu wollen. In Antennensystem zu Peilzwecken ist die Genauigkeit $\delta \vartheta$ des Peilwinkels, gegeben durch (32), (34), nur zu erhöhen durch Vergrößerung der Basis x_m der Antenne oder durch Verkleinerung der Wellenlänge (Radar!). Ähnliches gilt auch für optisches Licht beugende „Gitter“. Bei konstantem Strichabstand wird das Auflösungsvermögen dieser Gitter nur durch Vergrößerung der Strichzahl erhöht. Richtig gesagt kommt es auch hier wieder nur auf die Linearausdehnung x_m des Gitters an. Dies gilt in gleicher Weise für die Peilpräzision elektroakustischer Strahler usf.

IV. Definition und Eigenschaften der Punktfunktionen.

Für die Durchführung des Grenzüberganges (28) ist in vielen Fällen, die von der Analysis bis heute nicht beherrscht werden können, die Benutzung der Punktfunktion unbedingte Voraussetzung. Die Wichtigkeit dieses Verfahrens hat wohl zuerst DIRAC auf dem Gebiete der Quantenmechanik gezeigt. Sie besteht aber ganz allgemein. Da die Punktfunktion zudem in besonders schöner Weise als Beispiel eines Funktionenkomplexes anzuführen ist, soll sie im folgenden eingehender betrachtet werden, dies um so mehr, als dabei gleichzeitig eine Reihe ganz neuer Eigenschaften von ihr entdeckt werden können:

Wie es schon der Sprachgebrauch lehrt, ist ein Punkt ein Gebilde, das punktförmig, also klein ist gegenüber irgend etwas anderem. Am Reißbrett beispielsweise wird man diejenigen Punkte und Striche wirklich als punktförmig bezeichnen, die schmal sind gegenüber der Genauigkeit, mit der der Zeichner etwa durch Anlegen eines Maßstabes ihre gegenseitigen Abstände mißt. Wenn von dem Konstrukteur eine höhere Genauigkeit verlangt wird, so lohnt es sich für ihn in diesem Falle nicht, seine Reißfeder schärfer einzustellen. Damit ist auch schon die Definitionsgleichung für eine Punktfunktion gefunden:

Ist $h(x)$ ganz entsprechend (2) die Fehlerstatistik eines Meßvorganges, so definiert man als Punktfunktionen alle diejenigen Funktionen P , die

gefaltet mit h , innerhalb der Meßfehler wieder auf h führen:

$$\widehat{P}h = h; \quad \int P(t) dt = 1. \quad (36)$$

Wie man sofort aus (6) erkennt, ist die rechtsstehende „Normierungsgleichung“ für den „Inhalt“ der Punktfunktion eine notwendige Voraussetzung dafür, daß die linksstehende Gleichung innerhalb der Meßfehler erfüllbar ist. Multipliziert man P mit dem Faktor a , so hat diese neue Punktfunktion nicht wie (36) „das Gewicht“ 1, sondern das Gewicht a . Offensichtlich genügt jede Funktion P , die schmal genug ist gegenüber h , der Definitionsgleichung (36). Insbesondere kommen wir dann zu der folgenden neuen Definition [vgl. dazu (26)]:

$$P(t) = \lim_{\delta t \rightarrow \Delta t} h(\delta t, t) \quad \text{mit} \quad |\Delta t| \ll \delta t. \quad (37)$$

Wieviel kleiner dabei Δt sein muß als der Meßfehler δt , hängt von der speziellen Form von h und der Präzision der g -Messung ab. [Vgl. dazu das zu Gl. (6) Gesagte.] Für eine GAUSSsche Fehlerverteilung (2) ist z.B. (vgl. Anhang II)

$$\widehat{P}h = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt{(\Delta t)^2 + (\delta t)^2}} e^{-\frac{t^2}{(\delta t)^2 + (\Delta t)^2}}. \quad (38)$$

Dieses Faltungsprodukt unterscheidet sich schon für $\Delta t/\delta t = 10^{-2}$ kaum mehr um 0,01% von der h -Funktion. Sicher ist also für beliebig hohe Präzisionen

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta t} e^{-(t/\Delta t)^2} = P(t) \quad (39)$$

eine Punktfunktion, wie sie schon von EWALD (1940) zur Berechnung von Kristallstrukturen eingeführt und in treffender Weise im Gegensatz zur DIRACschen δ -Funktion mit „peak“-Funktion benannt wurde. Weitere Beispiele von Punktfunktionen, die sich in beliebiger Weise vermehren lassen, sind:

$$P(t) = \frac{\sin 2\pi t/\Delta t}{\pi t}, \quad (40)$$

$$P(t) = \frac{\pi}{\Delta t} e^{-2\pi |t/\Delta t|}, \quad (41)$$

$$P(t) = \frac{\sin 2\pi t/\Delta t}{\pi t} \frac{\sin 2\pi t/\Delta t}{\pi t} \dots \frac{\sin 2\pi t/\Delta t}{\pi t}, \quad (42)$$

1 2 m

$$P(t) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{für } |t| > \Delta t/2 \\ \frac{1}{\Delta t} & \text{für } |t| < \Delta t/2 \end{array} \right\}, \quad (43)$$

$$P(t) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{für } |t| > \Delta t \\ \frac{1}{\Delta t} \left(1 - \frac{t}{\Delta t}\right) & \text{für } |t| < \Delta t \end{array} \right\} \quad (44)$$

$\Delta t > 0.$

Aber auch eine Linearkombination derartiger Punktfunktionen $P_k(t)$ ist wieder eine Punktfunktion:

$$P(t) = \sum_{k=1}^K \beta_k P_k(t - c_k \Delta t); \quad \sum \beta_k = 1. \quad (45)$$

Hierbei sind alle Parameter c_k von der Größenordnung 1 und es bedeutet hier und im folgenden $P(t - t_1)$ eine um den Betrag t_1 gegenüber $P(t - 0)$ verschobene Punktfunktion. Eine sehr allgemeine Definition der Punktfunktionen läßt sich schließlich noch in der Form finden:

$$P(t) = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow \epsilon > 0 \\ \delta t \rightarrow 0}} \frac{g(t/\Delta t)}{\Delta t \int g(t) dt}, \quad (46)$$

wobei das Integral von g endlich sein soll. Für den unermesslich großen Komplex all dieser Punktfunktionen ist dennoch stets (36) erfüllt, falls man nur den Parameter Δt genügend klein wählt. Dagegen ist eine Definition $\Delta t = 0$ mit manchen Mängeln behaftet wegen der ungleichmäßigen Konvergenz aller Ansätze (37) bis (45).

Die oben gegebenen Beispiele sind insofern noch harmlos, als bei ihnen die ungleichmäßige Konvergenz mit $\delta t \rightarrow 0$ meist an der Stelle $t = 0$ erfolgt. Dagegen ist die Punktfunktion [DOETSCH (1950), S. 432]

$$P(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi}} \frac{1}{t^{\frac{3}{2}}} e^{-\Delta t/4t} & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (47)$$

stets an der Stelle $t = 0$ selbst identisch 0¹. Für die FOURIER-Transformierten der oben betrachteten Punktfunktionen findet man in elementarer Rechnung², wobei Gl. (41 a) z. B. die Transformierte von Gl. (41) darstellt:

¹ Doch muß man sich vor dem Schluß hüten, daß

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi}} \frac{1}{t^{\frac{3}{2}}} e^{-\Delta t/4t} \equiv 0$$

sei für alle t , was offensichtlich nicht stimmt, da diese Punktfunktion stets an der Stelle $t = \frac{\Delta t}{6}$ ein Maximum vom Werte $\left(\frac{6}{e}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{\pi} \Delta t}$ hat, das häßlicherweise also auch für $\Delta t \rightarrow 0$ stets dicht neben $t = 0$ liegt.

² Wie man im praktischen Fall diese FOURIER-Integrale zu berechnen hat mittels des Grenzüberganges (28), ist Gegenstand einer späteren Untersuchung.

$$\mathfrak{F}(P) = e^{-(\pi \nu \Delta t)^2}, \quad (39a)$$

$$\mathfrak{F}(P) = D i(\nu) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\nu| < 1/\Delta t \\ \frac{1}{2} & \text{für } |\nu| = 1/\Delta t \\ 0 & \text{für } |\nu| > 1/\Delta t, \end{cases} \quad (40a)^1$$

$$\mathfrak{F}(P) = \frac{1}{1 + (\nu \Delta t)^2}, \quad (41a)$$

$$\mathfrak{F}(P) = (D i)^m, \quad (42a)$$

$$\mathfrak{F}(P) = \frac{\sin \pi \nu \Delta t}{\pi \nu \Delta t}, \quad (43a)$$

$$\mathfrak{F}(P) = \left(\frac{\sin \pi \nu \Delta t}{\pi \nu \Delta t} \right)^2, \quad (44a)$$

$$\mathfrak{F}(P) = e^{-\sqrt{2\pi i \nu \Delta t}}. \quad (47a)$$

Bedenken wir nun, daß durch Gl. (23) der Beobachtungsbereich ν_m im ν -Raum bei endlicher Präzision $1/\delta t^2$ begrenzt ist und die immer gültige Definitionsgleichung (37) für die Punktfunktion vorsah, das ganz entsprechend (26) $| \Delta t | \ll \delta t$ sein muß, so sieht man sofort, daß die FOURIER-Transformierten der Gln. (39a) bis (47a) innerhalb des Frequenzmeßbereiches und innerhalb des dortigen Beobachtungsfehlers immer gegeben sind durch

$$\mathfrak{F}(P) = 1 \quad \text{für} \quad |\nu| \lesssim \nu_m. \quad (48)$$

Nach der DIRACschen Auffassung ist im Gegensatz dazu

$$\mathfrak{F}(\delta) = 1 \quad \text{für alle } \nu. \quad (49)$$

Dies rächt sich sofort, wenn man hiervon die Invertransformierte berechnen will:

$$\mathfrak{F}^{-1}(1) = \int e^{2\pi i \nu t} d\nu \stackrel{?}{=} \delta(t). \quad (50)$$

Man ist dann, um Worte von SNEDDON (1951) zu gebrauchen, zur Durchführung „rein formaler“ Rechenoperationen gezwungen, die begreiflicherweise bei allen denjenigen Widersprüche hervorrufen, die sich mit reinen Formalismen nicht begnügen wollen, da sie die Gefahren der dadurch entstehenden Unsicherheiten allzu gut kennen. Im Gegensatz dazu kann man die Gln. (39a) bis (47a) elementar und eindeutig wieder durch Invertransformation in ihre Ausgangsfunktionen (39) bis (47) zurückführen, wobei man sich stets nach Belieben den Meßfehler δt so klein wie gewünscht, nie aber ganz genau $= 0$ vorzustellen hat². Auch hier bewährt sich genau so wie bei der oben bewiesenen Eindeutigkeit der FOURIER-Transformation, daß man im Gegensatz zu der landläufigen

¹ Bekannt als DIRICHLETSche Sprungfunktionen.

² Wie man die Umkehrintegrale in einfacher Weise zu berechnen hat, wird an anderer Stelle gezeigt werden.

Meinung nicht von vornherein Funktionen mit verschwindendem Meßfehler zu betrachten begann. Durch Anwendung von Gl. (6) auf zwei Punktfunktionen erkennt man sofort die wichtige Relation:

$$P(t - t_1) \widehat{P(t - t_2)} = P(t - t_1 - t_2). \quad (51)$$

Allerdings ist die rechtsstehende Punktfunktion meist etwas verschmierter, als die beiden linksstehenden (vgl. Anhang II). Doch sind sie alle immer noch Punktfunktionen, da es eben nicht *die*, sondern sehr viele derartige Punktfunktionen, nämlich beliebig viele gibt¹. Mittels dieser Gl. (51) gelingt eine außerordentlich einfache Darstellung der PATTERSONschen vector-sets (PATTERSON 1944) und eine Aufklärung gewisser homometrischer Punktstrukturen (HOSEMANN-BAGCHI 1953 b). Nach dem shift-Theorem [Gl. (21)] folgt weiterhin für alle Punktfunktionen innerhalb des Meßbereichs und des Beobachtungsfehlers:

$$\mathfrak{F}(P(t - t_0)) = e^{-2\pi i v t_0}. \quad (52)$$

Natürlich gilt auch für jede durch (7) definierte beobachtbare Funktion k

$$k(\widehat{P(t - t_1)}) = k(t - t_1). \quad (53)^2$$

Diese Gleichung, die das Pendant zum shift-Theorem im anderen Raume darstellt, hat sich, wie zuerst EWALD (1940) zeigte, außerordentlich fruchtbar erwiesen zur Beschreibung von Kristallstrukturen (vgl. auch HOSEMANN 1950). Mit abnehmendem Meßfehler darf man statt ihrer auch schreiben:

$$\widehat{gP(t - t_1)} = g(t - t_1), \quad (54)^2$$

wobei sich je nach der Feinstruktur der Punktfunktion die rechtsstehende Seite nur in bezug auf Nullmengen von der linksstehenden unterscheidet [vgl. das zu Gl. (10) und (11) Gesagte]. Natürlich gilt weiterhin in Übereinstimmung mit (33) stets auch für nicht zu kleines a :

$$P(at) = \frac{1}{a} P(t); \quad a > 0. \quad (55)^3$$

¹ Es sei hier nur am Rande vermerkt, daß (40) zu einer Gruppe von Punktfunktionen gehört, die beliebig oft mit sich gefaltet immer wieder exakt die gleiche Punktfunktion ergeben, ohne dabei also breiter zu werden oder sich sonst irgendwie zu verändern. Sie entsprechen im anderen Raume Funktionen, die entweder nur den Wert 1 oder 0 haben, also beliebig oft mit sich multipliziert immer sich selbst gleich bleiben.

² Diese Gleichung lautet für $t_1 = 0$ ausgeschrieben:

$$\int k(u) P(t - u) du = k(t).$$

In dieser Form findet man sie bei DIRAC (1951) und SNEDDON (1951).

³ Gleichfalls zu finden bei DIRAC und SNEDDON.

Falls k bei $t=0$ in eine Potenzreihe entwickelbar ist, so ergibt sich als Spezialfall von (53) für $t_1=0$ an der Stelle $t=0$

$$(\widehat{kP})(0) = a_0 \quad \text{mit} \quad k(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n,$$

woraus folgt,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} t^n P dt = \begin{cases} 1 & \text{für } n=0 \\ 0 & \text{für } n=1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (56)^1$$

Gleichungen der Art (55) sind ziemlich gefährlich, denn nach Definition (36) ist es müßig, sich über die Feinstruktur einer Punktfunktion tiefere Gedanken zu machen, da beobachtbar doch nur gewisse Integralwerte sind. Die Gln. (48), (51), (52), (53), (54), (56) dagegen als Integralgleichungen sind gültig für den ganzen Komplex der Punktfunktionen².

V. Verifizierung des Faltungs- und Integraltheorems der FOURIER-Transformation.

Unter Benutzung der Gl. (27) bietet es keine Schwierigkeit, irgendeine beobachtbare Funktion aus dem einen Raum in den anderen und wieder zurück zu transformieren und durch den Grenzübergang (28) zu abstrahieren auf den Fall verschwindender Meßfehler. Im Gegensatz dazu betrachtet man in der klassischen Transformationstheorie den Prozeß stets an der Stelle $\delta t = \delta x = \delta v = \delta b = 0$ selbst. Dann entstehen zahlreiche Schwierigkeiten:

Es seien $g_1(t)$ und $g_2(t)$ zwei Funktionen von t und $G_1(v)$ und $G_2(v)$ ihre FOURIER-Transformierten. Dann gelten unter gewissen Voraussetzungen in der klassischen Theorie die folgenden Beziehungen:

Das FOURIER-Integral [vgl. dazu (29)]:

$$\mathfrak{F} g_1 = G_1; \quad \mathfrak{F} g_2 = G_2. \quad (57)$$

¹ Für $n=1$ findet man diese Gleichung gleichfalls bei DIRAC und SNEDDON.

² Offensichtlich gehört zu solchen gefährlichen, wenn nicht sogar per definitionem sinnlosen Gleichungen die bei DIRAC und SNEDDON S. 60 bzw. S. 34 angegebene:

$$\delta(-x) = \delta(x); \quad 2a \cdot \delta(x^2 - a^2) = \delta(x - a) + \delta(x + a),$$

wobei $a > 0$. Wenn man sie schon anschreiben will, so schließt man damit die große Gruppe von Punktfunktionen ohne Symmetriezentrum bei $x=0$ aus (vgl. Anhang III). Besser liest man die Gleichung $\delta(x) = \delta(-x)$ aber nicht als mathematische Identität, sondern als eine Gleichsetzung der verschiedenen Funktionen $\delta(x)$, $\delta(-x)$, die beide zum Komplex der Punktfunktionen gehören.

Das Umkehrintegral [vgl. Gl. (29)]:

$$\mathfrak{F}^{-1} G_1 = g_1; \quad \mathfrak{F}^{-1} G_2 = g_2. \quad (58)$$

Das Faltungstheorem:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{F} \widehat{g_1 g_2} &= G_1 G_2; & \mathfrak{F} (g_1 g_2) &= \widehat{G_1 G_2} \\ \mathfrak{F}^{-1} \widehat{G_1 G_2} &= g_1 g_2; & \mathfrak{F}^{-1} (G_1 G_2) &= \widehat{g_1 g_2}. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Das Integraltheorem:

$$\mathfrak{F} \mathfrak{F}^{-1} G_1 = G_1; \quad \mathfrak{F}^{-1} \mathfrak{F} g_1 = g_1. \quad (60)$$

Eine umfangreiche Literatur gibt zahlreiche Theoreme, Lemmas, Sätze und Hilfssätze an, die hinreichende, aber nicht notwendige Kriterien enthalten, wann die Gln. (57) bis (60) mit Sicherheit Gültigkeit haben. Für (57) wird z.B. stets einfache Konvergenz verlangt:

$$\int g_1 dt \leq M < \infty. \quad (61)$$

Daß diese Bedingung sicher bei idealperiodischen Funktionen (z. B. auch unendlich ausgedehnten Kristallen) nicht erfüllt ist, steht fest¹. Und dennoch berechnet man in praxi ihre Transformatierten und arbeitet mit ihnen. In der PLANCHERELschen Theorie wird statt (61) nur quadratische Mittelkonvergenz verlangt:

$$\int (g_1)^2 dt \leq N < \infty. \quad (61a)$$

Damit ist für $g(t) = (1 + t^2)^n$ die Konvergenz für $n < -\frac{1}{4}$ erreicht, die nach (61) nur für $n < -\frac{1}{2}$ erfüllt war. Man kann aber zeigen, daß die FOURIER-Transformierte auch für beliebiges anderes n (selbst positives n) von großer Bedeutung ist [vgl. (67)]. Auf dem klassischen Wege verschwindenden Meßfehlers ist jedenfalls hier also nicht viel zu erwarten. Noch schlimmer sieht es nach diesen Vorstellungen aus, wenn der Prozeß (58) eindeutige Rückschlüsse auf die g_1 zulassen soll, wenn man also bei gegebenen G_1 die Sicherheit haben soll, durch (58) die einzig mögliche Lösung g_1 errechnen zu können. Die heutigen Theorien fordern in Ermangelung eines notwendigen und hinreichenden Kriteriums für die allgemein gültige Eineindeutigkeit die absolute Konvergenz für die Ausgangsfunktion g :

$$\int |g| dt \leq M < \infty. \quad (62)$$

Ein Beispiel hierfür bietet die schon in (40) und (43) behandelte Funktion $g(t) = \frac{\sin 2\pi c t}{\pi t}$. Es besteht kein Zweifel, daß ihre Transformatierte die Stufenfunktion (43) bzw. (40a) ist (DIRICHLETSche Sprungfunktion)

¹ Vgl. dazu auch WIENER (1951), der auf S. 37 ff. eine Erweiterung der Bedingung (61) für idealperiodische Funktionen definiert.

und daß eine derartige Sprungfunktion eindeutig wieder nach g von t zurückführen muß. Das Kriterium (62) versagt in diesem Falle die Aussage¹.

Etwas günstiger sehen die Bedingungen für die Gültigkeit von (59) aus. DOETSCH verlangt z. B. lediglich, daß $\mathfrak{F} \widehat{g_1 g_2}$, $\mathfrak{F} g_1$ und $\mathfrak{F} g_2$ für ein beliebiges, im Bedarfsfall komplexes ν_0 einfach konvergieren. Dann ist

$$\mathfrak{F} \widehat{g_1 g_2} = \mathfrak{F} g_1 \mathfrak{F} g_2 \quad \text{für} \quad \operatorname{Re} i \nu > \operatorname{Re} i \nu_0. \quad (63)$$

Leider steht rechts nicht das Gleichheitszeichen, so daß man selbst für reelles ν_0 aus dieser Bedingung noch nicht allzu viel ablesen kann.

Völlig anders sehen dagegen die Verhältnisse aus, wenn man nach Einführung eines Meß- und Beobachtungsfehlers, wodurch sich notwendig auch gemäß (23) und (24) ein endlicher Meßbereich ergibt, von Gleichungen der Form (27) ausgeht. Die in diesen auftretenden beobachtbaren Funktionen k und K erfüllen sicher die scharfe Bedingung (62) absoluter Konvergenz. Durch den Grenzübergang (28) gelangt man dann im Limes zum Fall verschwindend kleinen Meßfehlers und unbegrenzt großen Meßbereiches, wobei, wie schon in Abschnitt III gezeigt, eine Gültigkeit der Gln. (57) bis (60) in jedem Falle zu erwarten ist, es sei denn, es träten bei diesem Grenzübergang Funktionen mit unendlich großen Integralwerten auf (also keine Punktfunktionen mit endlichem Gewicht!), so daß das Anschreiben der betreffenden Gleichungen sowieso keinen Sinn mehr hat. Wie man bei Durchführung des Grenzüberganges (28) dann zu rechnen hat, wird in einer späteren Untersuchung gezeigt. Im nächsten Abschnitt sollen nur noch einige wichtige Transformationsformeln der Punktfunktionen behandelt werden.

VI. Der Integro-Differentialoperator.

Daß „Operatoren“ nichts unsicheres an sich zu haben brauchen, hatten wir mittels des Grenzüberganges (28) schon am Beispiel des „FOURIER-Operators“ \mathfrak{F} , \mathfrak{F}^{-1} und der Punktfunktionen gezeigt. Schließlich ist auch das Plus- oder Minuszeichen der elementaren Algebra, wenn man so will, ein wenngleich durch Gewohnheit sehr bekannter derartiger Operator.

¹ DOETSCH (1951) kennzeichnet diesen Sachverhalt S. 199 wie folgt: „...Trotzdem läßt sich die Klasse der so [durch Prozeß 57] entstehenden G -Funktionen leider nicht durch einfache innere Eigenschaften charakterisieren, wodurch der FOURIER-Transformation in diesem g -Raum etwas Unbeholfenes anhaftet. Wir werden immer nur hinreichende, nicht notwendige und hinreichende Bedingungen für die Gültigkeit der Umkehrformen angeben können.“ In der PLANCHERELschen Theorie der FOURIER-Transformation gelingt die Erzwingung der Eineindeutigkeit mit Hilfe der LAPLACE-Transformation für eine Klasse von g -Funktion mit quadratischer Mittelkonvergenz (61a), wobei man auch die inneren Eigenschaften der G -Funktionen vollständig umreißen kann. Daß hierdurch aber nur eine für die Anwendung unbedeutende Ausweitung erreicht wird, wurde bereits gesagt.

Wir versuchen zur Einführung die durch (14) beobachtete Funktion durch einen der Ansätze (15) innerhalb der Meßfehler darzustellen. Alle diese Funktionen (15) gehören, wie wir sagten, zum Funktionenkomplex von (14). Versuchen wir es hier mit der ersten dort angeschriebenen Näherungsgleichung, dem trigonometrischen Sinus (für den hyperbolischen Sinus findet man die Ausrechnung im Anhang VII). Offensichtlich ist für reelles positives c :

$$\mathfrak{F} \frac{\sin 2\pi c t}{2\pi c} = \frac{1}{4\pi c i} [P(\nu - c) - P(\nu + c)]. \quad (64)$$

Denn $\sin 2\pi c t = k(t)$ ist eine im Beobachtungsbereich von t ungedämpft verlaufende Schwingung. Innerhalb der Meßfehler kann sie nur eine Frequenz $\nu = \pm c$ enthalten. Die Transformierte dieser zu $t=0$ ungeraden Funktionen muß, wie man sich aus der Definitionsgleichung (29) für ihre Transformierte leicht überlegen kann, wieder ungerade und rein imaginär sein. Die Rücktransformation des in (64) rechtsstehenden Ausdruckes mittels (52) beweist nachträglich die Richtigkeit des Ansatzes (64)¹. Multipliziert man in (64) beide Seiten mit $-2\pi i$ und setzt $c = \Delta\nu \ll \delta\nu$, so hat man eine mathematische Darstellung für die beobachtete Größe (14) gefunden und kann ihre Transformierte sofort angeben innerhalb des entsprechenden Meßbereiches und der vorgegebenen Genauigkeit [vgl. Gl. (26) und die Definitionsgleichungen (23) und 24)]. Es ergibt sich also einfach, indem wir den Operator \mathfrak{F} auch schon für endliche Meßgenauigkeit einsetzen dürfen:

$$\mathfrak{F}(-2\pi i t) = \frac{1}{2\Delta\nu} [P(\nu + \Delta\nu) - P(\nu - \Delta\nu)] = P^{(1)}. \quad (65)$$

Rechts stehen zwei Punktfunktionen entgegengesetzt gleich großen Gewichtes, die unterhalb der Meßgenauigkeit (also direkt experimentell nicht beobachtbar) nach links und rechts aus dem Zentrum $\nu=0$ herausgeschoben sind. Welchen Wert wir der Größe $\Delta\nu$ bei gleichbleibender Form der beiden Punktfunktionen auch immer geben, meßbar durch Faltung mit H bleibt höchstens immer das Moment dieses Dipols, das den konstanten, von $\Delta\nu$ unabhängigen Wert 1 hat [vgl. unten Gl. (89)]. Für den Grenzwert $\Delta\nu \rightarrow 0$ und eine stetig gewählte Punktfunktion P können wir (65) auch, wenn es uns so beliebt, als Ableitung der Punktfunktion am Orte $\nu=0$ auffassen. Beide Auffassungen (Dipol oder erste

¹ Es ist vielleicht nicht ganz befriedigend, die FOURIER-Transformierte (64) nur durch eine Plausibilitätsbetrachtung und durch Rückrechnung unter Zuhilfenahme der früher bewiesenen Gl. (52) einzuführen. Grundsätzlich sind hiergegen keine Bedenken einzuwenden, da bei Vornahme des Grenzprozesses (28) stets eine eindeutige Zuordnung der Funktionen zwischen beiden Räumen besteht. Aus äußeren Gründen soll die Vorwärtsrechnungen an diesen und an einer Reihe weiterer Beispiele erst in einer folgenden Veröffentlichung dargelegt werden.

Ableitung) sind gleichberechtigt innerhalb des Beobachtungsfehlers, die erstere meist übersichtlicher. Da die Funktionen links und rechts in (65) in ihren Meßbereichen und innerhalb der Meßgenauigkeit eindeutig definiert sind unabhängig von der speziellen Wahl der Feinstruktur von P und der Größe der Verschiebung Δv , sofern letztere nur Bedingungsgleichung (26) erfüllt und P zum Funktionenkomplex der Punktfunktionen bei gegebener Fehlerstatistik gehört, so besteht kein Einwand dagegen, die linke Seite n -mal mit sich zu multiplizieren und entsprechend dem Faltungstheorem (59) rechts in (65) das n -fache Faltungsprodukt zu errechnen, denn auf der linken Seite entsteht hierdurch eine im Meßbereich überall beobachtbare und eindeutige Funktion. Der Faltungsprozeß rechts ist aber unter Benutzung der bewiesenen Gl. (51) und unter Berufung auf das distributive Gesetz für die Faltungsprodukte von Summen sofort ausführbar und in jedem Falle kontrollierbar. Das Ergebnis kann man sofort anschreiben:

$$\widehat{P^{(1)}_1} \widehat{P^{(1)}_2} \dots \widehat{P^{(1)}_n} = P^{(n)} = \frac{1}{(2\Delta v)^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-1)^k P(v + (n-2k)\Delta v). \quad (66)$$

Wählt man speziell auch hier wieder (was aber durchaus nicht nötig ist) eine stetige Punktfunktion und macht $\Delta v \rightarrow 0$, so steht auf der rechten Seite die n -te Ableitung von P , genannt $P^{(n)}$ [s. Mitte der Gl. (66)]. Man kann für P eine unstetige Funktion einsetzen, dann bedeutet das Binomium n -ten Grades offensichtlich eine Erweiterung des klassischen Differentiationsprozesses (s. unten). Man kann aber auch, wenn man will, Δv groß machen gegenüber der Breite einer einzelnen Punktfunktion, dann bedeutet das Binomium eine charakteristische Folge von gegeneinander verschobenen und deutlich voneinander separierten Punktfunktionen verschiedenen Gewichtes mit positiven und negativen Vorzeichen. Dieser „Multipol“ hat für die mit Fehlern behaftete Beobachtung ebenso wie der klassische oder der erweiterte Differentialoperator stets dieselben Eigenschaften. Seine Feinstruktur liegt weit unterhalb des Auflösungsvermögens des Beobachtungsgerätes. Es ergeben sich somit die allgemein gültigen Transformationsformeln für ganzzahliges $n \geq 0$:

$$\mathfrak{F}(-2\pi i t)^n = P^{(n)}(v-0) = \frac{1}{(2\Delta t)^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-1)^k P(v + (n-2k)\Delta v), \quad (67)$$

$$\mathfrak{F}^{-1}(2\pi i v)^n = P^{(n)}(t-0) = \frac{1}{(2\Delta t)^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-1)^k P(t + (n-2k)\Delta t). \quad (68)$$

Es steht nun auch nichts im Wege, links mit einer beobachteten Funktion k oder einer g -Funktion ihres Komplexes zu multiplizieren,

da dadurch im Meßbereich nichts Unkontrollierbares geschehen kann. Entsprechend hat man dann den rechtsstehenden Vielpol mit der Transformierten K bzw. einer Funktion ihres Komplexes G zu falten. Versuchen wir dieses zunächst an einem einfachen Beispiel, so erhalten wir unter Benutzung von (53):

$$\widehat{P^{(2)}}g = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \frac{g(t+2\Delta t) - g(t-0)}{2\Delta t} - \frac{g(t-0) - g(t-2\Delta t)}{2\Delta t} \right\}. \quad (69)$$

Für stetiges g und $\Delta t \rightarrow 0$ ist dieses offensichtlich nichts anderes, als die zweite Ableitung von g am Orte t . Doch gilt diese Gleichung natürlich auch in gleicher Weise für beliebig unstetiges $g(t)$. Zweifellos stellt also das Faltungsprodukt des Multipoles $P^{(n)}$ mit der Funktion g nichts anderes dar, als eine Erweiterung der n -ten Ableitung $g^{(n)}$ auf beliebige unstetige g -Funktionen. Natürlich wird man sich im praktischen Falle aus dem Funktionenkomplex der beobachteten Größe k nicht gerade g -Funktionen mit einer anormalen Fluktuation und dergleichen aussuchen. Dieses zu tun ist aber nicht verboten, denn beobachtbar bleiben immer nur die wesentlichen Eigenschaften der g -Funktionen des Komplexes. Wir erhalten somit die allgemein gültigen Gleichungen¹:

$$\mathfrak{F}(-2\pi i t)^n g = \widehat{P^{(n)}}G = G^{(n)}(v), \quad (70)$$

$$\mathfrak{F}^{-1}(2\pi i v)^n G = \widehat{P^{(n)}}g = g^{(n)}(t). \quad (71)$$

Dabei bedeutet das Symbol $g^{(n)}$, $G^{(n)}$ keinesfalls nur die n -te Ableitung einer stetigen Funktion, sondern lediglich die in der Mitte von (70) und (71) ausgedrückte Faltungsoperation zwischen dem Multipol und g , G selbst. Die große Bedeutung der Gln. (70) und (71) liegt ja darin, daß man den Differentiationsprozeß in einem Raum durch einen Multiplikationsprozeß mit dem Ortsvektor im anderen Raume ersetzen kann. In der gewöhnlich benutzten Operatorenrechnung wird dabei aber unglücklicherweise oftmals nicht klar genug unterschieden, daß man es mit Vorgängen in verschiedenen Räumen zu tun hat, so daß der Operatorenrechnung so, wie sie in manchem Gewande auftritt, etwas mystisches anhaftet. (Vgl. z.B. den HEAVISIDESchen „Operatorenkalkül“.)

¹ In der Theorie der LAPLACE-Transformation haben die Gln. (70) und (71), meist in umgekehrter Weise angeschrieben, eine hohe Bedeutung erlangt, da der Multipol aber noch nicht bekannt ist, bleiben sie beschränkt auf mindestens $(n-1)$ -fach differenzierbare Funktionen. In der Theorie der einseitigen LAPLACE-Transformation tritt außerdem noch auf der linken Seite von (70) und (71) ein Polynom vom $(n-1)$ -ten Grade von t bzw. v auf, dessen Koeffizienten durch die entsprechenden Ableitungen von g bzw. G an der Stelle $t=v=0$ gegeben sind, also die Anfangsglieder einer TAYLORSchen Reihenentwicklung darstellen [vgl. DOETSCH (1950), S. 101].

Auch für den Integrationsprozeß findet man mit Hilfe des Grenzprozesses (27) und (28) eine einfache und durchsichtige Begründung. Es sei

$$g(t) = \left\{ \begin{array}{lll} -1 & \text{für} & -2a \leq t < 0 \\ 0 & \text{für} & t = 0 \text{ und } |t| > 2a \\ 1 & \text{für} & 0 < t \leq 2a; \text{ wobei } a > 0. \end{array} \right\} \quad (72)$$

Dann ist die FOURIER-Transformierte in elementarer Rechnung zu finden in

$$G(v) = \frac{\sin 2\pi v a}{\pi v} (e^{-2\pi i v a} - e^{2\pi i v a}) = -2i \frac{\sin^2 2\pi v a}{\pi v}. \quad (73)$$

Da g genau wie (64) wieder eine ungerade Funktion ist, muß auch (73) rein imaginär und ungerade sein. Es sei ferner der „Einheitsstoß“ $E(t)$ gegeben durch

$$E(t) = \left\{ \begin{array}{lll} 1 & \text{für} & t > 0 \\ \frac{1}{2} & \text{für} & t = 0 \\ 0 & \text{für} & t < 0. \end{array} \right\} \quad (74)$$

Innerhalb des Meßbereiches kann man ihn höchst genau darstellen durch die Beziehung

$$E(t) = \lim_{a \rightarrow 1/\Delta v} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} g(t) \right). \quad (75)$$

Innerhalb der Beobachtungsfehler im Frequenzraum liegt die Transformierte von (75) deshalb inmitten des gesuchten Funktionenkomplexes und ergibt sich aus (52) und (73) zu

$$\mathfrak{F}(E) = \lim_{a \rightarrow 1/\Delta v} \left(\frac{1}{2} P(v - 0) + \frac{\sin^2 2\pi v a}{i\pi v} \right).$$

Faltet man diesen Ausdruck mit der Meßfehlerstatistik H der Frequenzmessung [vgl. (20)], so ist die Fluktuation des rechtsstehenden Summanden so hoch, daß sie entsprechend Gl. (16) innerhalb der Meßfehler völlig geglättet wird zum Mittelwert, der für $\sin^2 v$ den Wert $\frac{1}{2}$ hat. Also folgt für die beobachtbare Transformierte des Einheitsstoßes:

$$\mathfrak{F}(E) = \frac{1}{2} P(v - 0) + \frac{1}{2\pi i v}. \quad (76)$$

In der Theorie der LAPLACE-Transformation begnügt man sich mit dem rechtsstehenden Summanden und verzichtet damit auf eine Erfassung der Verhältnisse auf der reellen v -Achse. [Vgl. z.B. DOETSCH (1950) und WAGNER (1940).] Lediglich DIRAC (1951) hat auf eine höchst originelle Weise die richtige Gl. (76) ohne Benutzung des Grenzüberganges (28) gefunden¹.

¹ Daß der hierbei durchgeführte Beweis nicht schlüssig ist, soll an anderer Stelle bewiesen werden. In jedem Falle aber stimmt das Resultat!

Aus der Theorie der LAPLACE-Transformation ist schon lange bekannt (Beweis hierzu Anhang VI), daß

$$\widehat{E}E = tE; \quad \widehat{E}E \dots \widehat{E}E = E^{(n)} = \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} E. \quad (77)$$

Ebenso gilt¹

$$\widehat{E}g = \int_{-\infty}^t g(u) du. \quad (78)$$

Ebenso ist innerhalb der Beobachtungsfehler und ganz in Übereinstimmung mit (54):

$$\widehat{E}P = E = \int_{-\infty}^t P(u) du = P^{(-1)}.$$

Damit ist in dem einen Raume der Zusammenhang zwischen dem Operator $E^{(n)}$ und $P^{(n)}$ hergestellt:

$$E^{(n)} = P^{(-n)}, \quad n \text{ ganzzahlig positiv oder negativ.}$$

Da durch (77) das n -fache Faltungsprodukt von E im t -Raum eindeutig definiert ist und dasselbe für die n -fache Potenz des rechts in (76) stehenden Ausdruckes im ν -Raum gilt, so erhält man die innerhalb der Beobachtungsfehler und in den jeweiligen Meßbereichen eindeutigen gültigen Gleichungen:

$$\mathfrak{F} P^{(-n)} = \left(\frac{1}{2} P + \frac{1}{2\pi i \nu} \right)^n, \quad (79)$$

$$\mathfrak{F}^{-1} P^{(-n)} = \left(\frac{1}{2} P - \frac{1}{2\pi i t} \right)^n. \quad (80)$$

Ursprünglich hatten wir diese Gleichung nur für positiv ganzzahliges n abgeleitet. Beachten wir aber (56), wonach $tP(t)$ und $\nu P(\nu)$ nach Faltung mit h bzw. H unbeobachtbar sind, so gilt (79) und (80) auch für negativ ganzzahliges n und stellt dann einfach wieder die in (70) und (71) schon beschriebenen Differentialoperatoren dar. Beachtet man weiterhin, daß mit $\widehat{E}g = g^{(-1)}$ nach (78) die Primitive von g gegeben ist, so ist offensichtlich

$$\widehat{E}\widehat{E}g = \widehat{E}g^{(-1)} = g^{(-2)} \quad (81)$$

nichts weiter, als die zweifach integrierte g -Funktion. Entsprechend ist also allgemein:

$$\widehat{E}\widehat{E} \dots \widehat{E}\widehat{E}g = \widehat{P^{(-n)}}g = \int_{-\infty}^t du_n \int_{-\infty}^{u_n} du_{n-1} \dots \int_{-\infty}^{u_2} du_1 \cdot g(u_1) \quad (82)$$

¹ Für die einseitige LAPLACE-Transformation L_I , für die das Faltungsprodukt (78) meist berechnet wird, hat die g -Funktion für $t < 0$ stets nur Nullwerte. Es ist in der Literatur also meist als untere Integrationsgrenze des in (78) rechts stehenden Integrals nicht $-\infty$, sondern $t=0$ genommen. Die Gl. (78) ist die weit allgemeinere. Vgl. hierzu auch DOETSCH (1950, S. 92).

das n -mal iterierte Integral von g , wobei wieder statt der aus der LAPLACE-Theorie bekannten unteren Grenze $t = 0$ in allgemeinerer Weise von unterhalb des Meßbereiches her ($t = -t_m$) zu integrieren ist. Diese Integration aus dem meßtechnisch nicht erfäßbaren oder, wie man es auch nennt, „Unendlichen“ scheint in der klassischen Form des RIEMANNschen Integralbegriffes äußerst sinnlos zu sein. Ganz anders sieht es aus, wenn man sich des Grenzprozesses (28) bedient. Zweifellos sind die auf beiden Seiten von (79) und (80) stehenden Größen im Meßbereich außerhalb der Beobachtungsfehler eindeutig definiert. Es steht also wieder gar nichts im Wege, die linke Seite mit irgendeiner beobachteten Funktion k , K oder einer Funktion g , G ihres Funktionenkomplexes zu multiplizieren, die rechte Seite aber entsprechend mit der Transformierten der beobachteten Größe oder irgendeiner Funktion ihres Komplexes zu falten. Man erhält damit als umfassende Erweiterung des RIEMANNschen Integralbegriffes, ausgedehnt auf Integrale, deren eine Integrationsgrenze außerhalb des Meßbereiches (im „Unendlichen“), deren andere Grenze aber im Meßbereich liegt, die umfassenden, innerhalb der Meßfehler eindeutig gültigen Beziehungen:

$$\mathfrak{F} \widehat{P^{(-n)}} g = \mathfrak{F} g^{(-n)} = \left(\frac{1}{2} P + \frac{1}{2\pi i \nu} \right)^n G, \quad (83)$$

$$\mathfrak{F}^{-1} \widehat{P^{(-n)}} G = \mathfrak{F}^{-1} G^{(-n)} = \left(\frac{1}{2} P - \frac{1}{2\pi i t} \right)^n g. \quad (84)$$

Eine Eintragung des Argumentes von P erübrigt sich, da man den Gleichungen jeweils sofort ansieht an dem Auftreten von t , g bzw. ν , G , in welchem der beiden Räume man sich jeweils befindet. Die Gln. (83) und (84) gelten ebenso wie (79) und (80) auch für negative ganzzahlige n und entsprechen dann vollständig den Gln. (70) und (71). Sie umfassen also nicht nur den Integrations-, sondern auch gleichzeitig den Differenzierungsprozeß, der beliebig oft an beliebig gestalteten Funktionen g und G angewandt werden kann, gleichgültig, ob diese stetig oder nicht stetig sind, ob sie Punktfunktionen oder Vielpole höheren Grades enthalten und gleichgültig auch, wie sie sich außerhalb des Meßbereiches, also im Unendlichen verhalten. In jedem Falle ist dann der Grenzübergang (28) nach verschwindend kleinen Meßfehlern und unbegrenzt großen Meßbereich möglich. Eine allgemein gültige Formel zwischen einzelnen Multipolen ergibt sich durch

$$\widehat{P^{(n)}} \widehat{P^{(m)}} = \widehat{P^{(n+m)}}, \quad (84a)$$

(n, m ganzzahlig positiv oder negativ reell). Eine wichtige Gleichung findet man noch, wenn man in (83) g in Form einer im Punkte $t = 0$ entwickelten Potenzreihe anschreibt:

$$g(t) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r t^r. \quad (85)$$

Bildet man nun ganz analog (56) das Faltungsprodukt $P^{(n)}$ für $n > 0$ mit $g(t)$, so kann man dieses auf die klassische Weise errechnen, da $g(t)$ in $t=0$ stetig ist. Für $t=0$ hat diese n -te Ableitung also den Wert $g^{(n)}(0) = a_n n!$. Umgekehrt kann man dieses Faltungsprodukt aber auch als solches ausrechnen und erhält dafür an der Stelle $t=0$ entsprechend (6) unter Gleichsetzung mit dem eben gefundenen Resultat einfach

$$g \widehat{P}^{(n)}(t=0) = \int P^{(n)}(u) g(0-u) du = a_n n!. \quad (86)$$

Setzt man hier (85) ein, so ist dieses Resultat für alle $n > 0$ dann und nur dann möglich, wenn unter Benutzung des KRONECKER-DIRACSchen Symbols gilt:

$$\left. \begin{aligned} \int \frac{(-t)^m P^{(n)}(t-0)}{m!} dt &= \delta_{mn} \\ \int \frac{(-v)^m P^{(n)}(v-0)}{m!} dv &= \delta_{mn} \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{für } m = n \\ 0 & \text{für } m \neq n \end{cases} \quad m, n \text{ positiv ganze Zahlen.}$$

Dieses ist die Momentengleichung des Vielpoles. Sie besagt, daß jedes seiner Momente endlich ist und gibt seinen Wert an. Durch Substitution von (67), (68) kann man sie auch in der direkt prüfbaren Form anschreiben:

$$\lim_{c \rightarrow 0} (2c)^{m-n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-1)^k \left(\frac{n}{2} - k \right)^m = m! \delta_{mn}. \quad (88)$$

In Anhang IV ist (88) geprüft, in Anhang V ist (87) am Beispiel einiger stetiger Punktfunktionen nachgeprüft. Insbesondere erscheint es auf den ersten Blick ganz unmöglich, daß (87) für die Punktfunktion (47) und für $m-n > 0$ Gültigkeit haben soll, da der Integrant doch für genügend großes t dann mit $t^{m-n-\frac{3}{2}}$ über alle Grenzen wächst. Wählt man aber den Parameter Δt in bezug auf die Bereichsgrenze so daß $\Delta t \ll t_m^{m-n}$, so beginnt dieser Anstieg des Integranten von (87) erst weit außerhalb des Meßbereiches, also im „Unendlichen“. Die Momentengleichungen haben also auch für derartige, nur langsam abfallende Punktfunktionen nach den Festsetzungen über Meßbereich und Präzision ihre volle Gültigkeit. Man kann übrigens auch an der Transformierten (47a) erkennen, daß sehr hohe Anforderungen an die Kleinheit von Δt gestellt werden, da sie bei $v=0$ einen Knick hat, der in den höheren Ableitungen einem Punktmoment entspricht¹.

¹ Da es auf die Feinstruktur der Multipole als solche gar nicht ankommt, da sie ja nicht observabel ist, wird man bei der willkürlichen Auswahl eines „Modells“ für $P^{(n)}$ lieber leichter zu handhabende P -Funktionen im Auge behalten. Ein Zwang hierzu besteht aber keinesfalls.

Die hohe, nicht beobachtbare Variabilität der Feinstruktur der Vielpole eines Komplexes entspricht dem völligen Freiheitsgrad der g -Funktionen eines Komplexes der Observablen k weit außerhalb ihres Meßbereiches (im „Unendlichen“).

Zusammenfassung.

1. Getreu einer bewährten Arbeitshypothese jeder Naturforschung, über Dinge solange als möglich nur solche Aussagen zu machen, die sicher beobachtbar sind, wird die Fehlerstatistik $h(t)$ mit dem mittleren Fehler δt eines Zeitmeßinstrumentes und sein Meßbereich $|t| \leq t_m$ eingeführt. Ist $g_0(t)$ der wahre Funktionsverlauf eines zu beobachtenden Vorganges, so stellt das Faltungsprodukt $\widehat{g_0 h}$ die allein beobachtbare Funktion $k(t)$ dar. Das Kollektiv aller Funktionen $g(t)$, die mit h gefaltet innerhalb der Meßfehler im Meßbereich gleichfalls die Observable k darzustellen vermögen, wird Funktionenkomplex g von k genannt. Zwischen diesen einzelnen g -Funktionen ist experimentell grundsätzlich nicht zu entscheiden.

2. Statt eines Chronometers kann man zum Studium desselben Vorganges auch einen geeigneten Frequenzmesser mit einer Fehlerstatistik $H(\nu)$, dem mittleren Fehler $\delta \nu$ und dem Meßbereich $|\nu| \leq \nu_m$ verwenden. Sein Zeitmeßfehler liegt dann in der Größenordnung $\delta t \sim 1/\nu_m$ und er vermag keine sicheren Aussagen mehr außerhalb des Zeitintervalles $t_m \sim 1/\delta \nu$ zu machen. Ist G_0 die wahre Frequenzverteilung, so entsteht durch dieses Gerät die Observable $K = \widehat{H G_0}$. Und wieder gibt es einen Funktionenkomplex von Funktionen G , die mit H gefaltet innerhalb Meßfehler und Meßbereich von der Observablen K nicht unterscheidbar sind.

3. Transformiert man k mittels des nur über den t_m -Meßbereich erstreckten FOURIER-Integrals, so entsteht innerhalb der Meßfehler die Observable K . Ebenso kann man aber auch eine der g -Funktionen des k -Komplexes transformieren und erhält nach Faltung mit H immer eine zum Funktionenkomplex von K zugehörige G -Funktion. In welcher Weise man die g -Funktionen weit außerhalb des t_m -Bereiches extrapoliert und in welcher Weise man die G -Funktionen genügend weit außerhalb des ν_m -Bereiches extrapoliert, ist gleichgültig. Denn stets wird irgendeine der g -Funktionen eineindeutig in den Komplex der G -Funktionen und umgekehrt überführt.

4. In gleicher Weise wird auch der sehr zahlreiche Komplex der Punktfunktionen in beiden Räumen mittels eines Faltungsproduktes definiert als Funktionen, die von der jeweiligen Meßfehlerstatistik nicht aufgelöst werden können. Die Transformierten der Punktfunktionen haben innerhalb der Meßfehler und des Meßbereiches alle den Wert 1

und unterscheiden sich erst weit außerhalb des Meßbereiches in beliebiger, aber nicht beobachtbarer Weise voneinander.

5. Alles, was außerhalb der Meßbereiche liegt, darf als „im Unendlichen“ liegend betrachtet werden. Alles, was von dem Meßinstrument nicht mehr aufgelöst werden kann, da es zu feinstrukturiert ist, hängt mit der Punktfunktion zusammen. Die Transformaten positiver Potenzen von t , ν führen z.B. auf in Form von Binominis darstellbare „punktförmige“ Multipole, die man speziell für stetige Punktfunktionen auch bei entsprechender, willkürlicher Wahl des Parameters $\Delta\nu \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$ [Gl. (65) und (66)] als höhere Ableitungen einer Punktfunktion bezeichnen darf. Ebenso ergeben sich die Transformaten aus negativen Potenzen von t , ν , die allerdings in geeigneter Weise mit Punktfunktionen kombiniert sein müssen, speziell auch der DIRACsche Integraloperator. Auch bei dieser Funktionenklasse ist der durch die FOURIER-Transformation geregelte Zusammenhang zwischen t - und ν -Raum von Komplex zu Komplex eindeutig.

6. Durch den nachträglich durchführbaren Grenzübergang nach verschwindenden Meßfehlern rücken die Meßbereichsgrenzen ins mathematisch Unendliche und die Funktionenkomplexe entarten in g , G -Funktionen, die sich nur auf Nullmengen und in bezug auf eine unbeobachtbare, da unermesslich schnell erfolgenden Fluktuation voneinander unterscheiden. Die einzelnen Funktionen des Komplexes unterscheiden sich aber dennoch jenseits der nun im Unendlichen liegenden Meßbereichsgrenzen. Aus den Multipolen werden durch Faltungsprozesse Differential- und Integraloperatoren, die eine außerordentliche Erweiterung der klassischen Differentiations- und Integrationsprozesse auf beliebige g - und G -Komplexe und eine starke Vereinfachung und Verallgemeinerung der bekannten Operatoren der LAPLACE-Transformation erbringen. Sie können in einem Integro-Differentialoperator zusammengefaßt werden. Die FOURIER-Transformation nimmt im Limes ihre aus der klassischen Mathematik bekannte Form an und regelt nach wie vor eindeutig die Überführung irgendwelcher Komplexe von dem einen in den anderen Raum und umgekehrt.

7. Dieselben Beziehungen wie zwischen t - und ν -Raum gelten auch zwischen dem dreidimensionalen physikalischen Raum x und dem aus der Kristallographie bekannten b -Raum. An Hand einer Reihe von Beispielen aus der Experimentalphysik wird die wechselseitige Beziehung zwischen Meßfehlern und Meßbereichen im x , t - und b , ν -Raum und andere durch die FOURIER-Transformation zwischen ihnen hergestellte Beziehungen erläutert. Im Anhang werden einige Beispiele über die Variabilität der g , G -Funktionen eines Funktionenkomplexes gegeben.

8. Durch den Grenzübergang nach verschwindenden Meßfehlern gelingt nicht nur der Anschluß an die bis heute meist übliche Mathematik

und theoretische Physik, sondern auch die Fundierung der Operatorenrechnung, der DIRACschen δ -Funktionen sowie der Beweis für die allgemeine Gültigkeit des Faltungs- und Integraltheorems der FOURIER-Transformation. Daß all diese Eigenschaften oft aber im Limes ungleichmäßig gegen die bei Meßfehler 0 zu erwartenden Eigenschaften konvergieren, dürfte der Grund sein für die Erfolglosigkeit, mittels der bisher üblichen Analysis die gesuchte Fundierung zu erreichen.

9. Es wird zum Ausdruck gebracht, daß mit Hilfe dieses kontrollierten Grenzüberganges die „Operatoren“ der FOURIER-Transformation $\mathfrak{F}, \mathfrak{F}^{-1}$, der Punktfunktionen P , der Faltungen (Symbol \frown), der auf g angewandten Integro-Differentiation $\widehat{P^{(n)}}g$ und ihrer Transformaten $\left(\frac{1}{2}P + \frac{1}{2\pi i\nu}\right)^{-n}G$ ein ebenso zuverlässiges Hilfsmittel für die Algebra sind, wie die bekannten „Operatoren“ der Multiplikation und Division.

Herrn Prof. M. v. LAUE danken wir für sein stetiges Interesse an dieser Untersuchung und Herrn Prof. G. DOETSCH für die Durchsicht des Manuskripts und einige wertvolle Hinweise. Der eine von uns ist der AEG-Fabrikenleitung in Berlin, der andere der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihr förderndes Interesse verbunden.

Anhang I.

Beweis, daß

$$\widehat{h}g = 0 \quad \text{für} \quad g(t) = \lim_{c \rightarrow 0} t^n \sin t/c; \quad n > 0.$$

Nach Definitionsgleichung (6) ist

$$h(t) = \int \lim_{c \rightarrow 0} u^n \sin u/c \, h(t-u) \, du. \quad (89)$$

Vereinfachend nimmt man zunächst an, h sei eine DIRICHLETSche Stufenfunktion (43), wobei wir setzen wollen $\Delta t \rightarrow \delta t$. Dann folgt:

$$h(t) = \frac{1}{\delta t} \int_{t-\delta t/2}^{t+\delta t/2} \lim_{c \rightarrow 0} u^n \sin u/c \, du.$$

Nun ist

$$\frac{1}{2a} \int_{t-a}^{t+a} u^n \sin u/c \, du = \frac{c}{2a} \left[-\cos u/c \cdot u^n \int_{t-a}^{t+a} + n \int_{t-a}^{t+a} u^{n-1} \cos u/c \, du \right] = \frac{c}{2a} \sum_{r=0} \beta_r c^r,$$

wobei sämtliche Koeffizienten c_r errechenbare und endliche Größen sind. Das zuletzt betrachtete Integral konvergiert also gleichmäßig mit $c/a \rightarrow 0$ selbst gegen 0. Jede beliebige Fehlerstatistik h kann man nun in (89) durch eine Summe aus derartigen Stufenfunktionen ausdrücken, deren jede sich von t_1 bis t_2 mit $h(t_1) = h(t_2)$

und mit einer Höhe $\frac{dh(t_1)}{dt} dt$ erstreckt. Bei dem Faltungsprozeß (89) führt jede dieser Teilstufen auf ein gleichmäßig mit c/a gegen Null konvergierendes Faltungsprodukt, also ist auch das Integral über all diese Faltungsprodukte und damit (89) selbst „innerhalb der Meßfehler“ gleich Null.

Anhang II.

Beweis, daß

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}a} e^{-\frac{(t/a)^2}{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}c} e^{-\frac{(t/c)^2}{2}} \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}b} e^{-\frac{(t/b)^2}{2}}, \quad \text{wobei } b^2 = a^2 + c^2. \quad (90)$$

Das Faltungsprodukt (90) lautet nach (6) und (7):

$$\frac{1}{\pi ac} \int e^{-(u/a)^2 - (t-u)^2/c^2} du.$$

Den Exponenten formt man um zu

$$-\left(u \sqrt{1/a^2 + 1/c^2} - \frac{t}{c \sqrt{1 + c^2/a^2}} \right)^2 - \frac{t^2}{a^2 + c^2}.$$

Beachtet man sodann, daß

$$\int \exp \left(- \left(\frac{x - x_0}{c} \right)^2 \right) dx = \sqrt{\pi} c,$$

so folgt sofort das gesuchte Resultat.

Anhang III.

Beweis, daß für Punktfunktionen ohne Symmetriezentrum die folgende Relation falsch ist:

$$2a \cdot P(t^2 - a^2) = P(t - a) + P(t + a) \quad \text{mit} \quad a > 0. \quad (91)$$

Zunächst gilt allgemein $P(t^2 - a^2) = P((t - a)(t + a))$. Ist $a \gg \delta t$, liegen die beiden Punkte dieses Doppelpunktes also soweit auseinander, daß sie völlig gegeneinander aufgelöst sind, so ändert sich die Größe $t - a$ im Bereich des bei $t = -a$ liegenden Punktes $P(t + a)$ praktisch nicht. Es ergibt sich dann unter Benutzung von (55):

$$2a P(t^2 - a^2) \approx 2a [P(-2a(t + a)) + P(2a(t - a))] = P(-t - a) + P(t - a).$$

Diese allgemein gültige Gleichung für Punktfunktionen geht dann und nur dann identisch in (91) über, wenn $P(t) = P(-t)$. Wie also behauptet, wird die große Gruppe der asymmetrischen Punktfunktionen durch die Gl. (91) nicht miterfaßt, so daß diese Gleichung nicht als Definitionsgleichung aller Punktfunktionen aufgefaßt werden kann.

Anhang IV.

Beweis, daß

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} (2\beta)^{m-n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-1)^k \left(\frac{n}{2} - k \right)^m = m! \delta_{mn}. \quad (92)$$

Für $n = 3$, $m = 0$ folgt z.B.:

$$= (2\beta)^{-3} (1 - 3 + 3 - 1) = 0 \quad \text{für alle } \beta \text{ in (92).}$$

Für $n = 3$, $m = 1$ folgt:

$$= (2\beta)^{-2} (1 \cdot \frac{3}{2} - 3 \cdot \frac{1}{2} + 3 \cdot -\frac{1}{2} - 1 \cdot \frac{3}{2}) = 0 \text{ für alle } \beta \text{ in (92).}$$

Für $n = 3$, $m = 2$ folgt:

$$= (2\beta)^{-1} (1 \cdot (\frac{3}{2})^2 - 3 (\frac{1}{2})^2 + 3 (-\frac{1}{2})^2 - 1 (-\frac{3}{2})^2) = 0 \text{ für alle } \beta \text{ in (92).}$$

Für $n = 3$, $m = 3$ folgt:

$$1 \cdot (\frac{3}{2})^3 - 3 (\frac{1}{2})^3 + 3 (-\frac{1}{2})^3 - 1 (-\frac{3}{2})^3 = \frac{27}{4} - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} + \frac{27}{4} = 0.$$

Für alle $m > n$ geht die Summe mit $(2\beta)^{m-n}$ stets gleichmäßig gegen Null; in gleicher Weise kann man die Richtigkeit für (92) für beliebige andere Kombinationen m, n , nachprüfen.

Anhang V.

Beispiele für die Richtigkeit von (66) für stetige Punktfunktionen und bewiesen mittels ihrer Ableitungen.

1. Es sei $P(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} e^{-(t/a)^2}$. Dann ist:

$$P^{(1)} = -\frac{2t}{a^2} P; \quad P^{(2)} = \left(\left(\frac{2t}{a^2} \right)^2 - \frac{2}{a^2} \right) P \text{ usf.} \quad (93)$$

Ferner gilt für die hier benutzte Punktfunktion, wie man leicht nachrechnet,

$$\int t^n P dt = \begin{cases} 0 & \text{für } n \text{ ungerade} \\ \frac{a^n}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) & \text{für } n \text{ gerade und } > 0, \end{cases}$$

wobei Γ die Γ -Funktion ist mit $\Gamma(n+1) = n!$. Speziell ist bekanntlich

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}; \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2}; \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \sqrt{\pi} \frac{3}{4}.$$

Es ergibt sich sofort mit $a \rightarrow 0$:

$$\int t^n P dt = \delta_{0n}$$

in Übereinstimmung mit (56) und (87). Weiterhin folgt:

$$\int t^n P^{(1)} dt = -\frac{2}{a^2} \int t^{n+1} P dt = \begin{cases} 0 & \text{für } n \text{ gerade} \\ -\frac{2a^{n-1}}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) & n \text{ ungerade.} \end{cases}$$

Mit $a \rightarrow 0$ existiert dieses Integral von Null verschieden nur für $n = 1$ und führt somit in Übereinstimmung mit (87) auf den Wert $-(1!)$. In gleicher Weise findet man

$$\int t^n P^{(2)} dt = \frac{4}{a^4} \int t^{n+2} P dt - \frac{2}{a^2} \int t^n P dt = \frac{a^{n-2}}{\sqrt{\pi}} \left[4 \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) - 2 \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \right].$$

Mit $a \rightarrow 0$ ist der rechtsstehende Ausdruck nur für $n = 2$ von Null verschieden und liefert $\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} \left(4 \cdot \frac{3}{4} - 2 \cdot \frac{1}{2} \right) = 2!$, auch dieses wieder in Übereinstimmung mit (87).

In gleicher Weise prüft man für beliebige ganzzahlige Ableitungen von P die Richtigkeit von (87) weiter nach.

2. Es sei

$$P(t) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{für } |t| > a \\ \frac{1}{a} (1 - |t/a|) & \text{für } |t| < a \text{ mit } a > 0. \end{array} \right\} \quad (94)$$

Also ist

$$P^{(1)} = \left\{ \begin{array}{ll} 1/a^2 & \text{für } -a < t < 0 \\ -1/a^2 & \text{für } 0 < t < a \\ 0 & \text{für alle anderen } t, \end{array} \right\}$$

$$P^{(2)} = \frac{1}{a^2} [P(t+a) - 2P(t-0) + P(t-a)].$$

Diese und alle höheren Ableitungen haben also wieder die Form des Binomiums (66), dessen Richtigkeit schon durch Anhang IV geprüft worden ist. Verbleibt der Beweis für P und $P^{(1)}$. Es ist z. B.

$$\int t^2 P dt = \frac{1}{a^2} \left(\frac{a^3}{3} + \frac{a^3}{3} \right) \rightarrow 0 \quad \text{mit } a \rightarrow 0.$$

Ähnliches beweist man für alle anderen Potenzen von t . Dahingegen ergibt sich:

$$\int t P^{(1)} dt = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{a^2}{2} - \frac{1}{a^2} \cdot \frac{a^2}{2} = -(1)!,$$

während alle anderen Potenzen zu Momenten führen, die gleichmäßig mit a gegen Null gehen. Damit ist überhaupt die Richtigkeit von (87) auch am Beispiel der eben vorgeführten Punktfunktion bewiesen.

3. Es sei

$$P(t) = \frac{\sin 2\pi t/a}{t\pi};$$

also ist:

$$\left. \begin{aligned} P^{(1)} &= \frac{2\pi}{a} \frac{\cos 2\pi t/a}{\pi t} - \frac{\sin 2\pi t/a}{\pi t^2} \\ P^{(2)} &= -\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \frac{\sin 2\pi t/a}{\pi t} - \frac{4\pi}{a} \frac{\cos 2\pi t/a}{\pi t^2} + \frac{2 \sin 2\pi t/a}{\pi t^3} \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

Für genügend kleines a ist innerhalb der Meßfehler nach Faltung mit h (vgl. Anhang I):

$$\left. \begin{aligned} \int t^n \sin 2\pi t/a dt &= \begin{cases} \pi & \text{für } n = -1 \\ 0 & \text{für } n = 0, 1, 2, \dots \end{cases} \\ \int t^n \cos 2\pi t/a dt &= 0 \quad \text{für alle } n \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

Weiterhin folgt durch Potenzreihenentwicklung, daß für alle $P^{(n)}$ in dem hier gewählten Beispiel gilt:

$$P^{(n)} = \sum_{h=0}^{\infty} c_{h,n} t^h.$$

Es ist darum die Amplitude der Fluktuation der $P^{(n)}$ auch bei $t=0$ für endliches a stets begrenzt und nach Faltung mit h bei genügend kleinem a innerhalb der Beobachtungsfehler nicht mehr bemerkbar. Entsprechend (96) liefern bei der Integration über t [die der Faltung mit h zur Erzeugung einer Observablen ja entspricht,

vgl. (89)] jeweils nur die letzten Summanden in (95) einen Beitrag, falls sie mit t^n multipliziert wurden. Es ergibt sich somit sofort ein von Null verschiedenes Integral nur für die folgenden m, n -Kombinationen:

$$\int P dt = 1; \quad \int P^{(1)} t dt = -1; \quad \int P^{(2)} t^2 dt = 2,$$

während alle anderen Integrale innerhalb der Beobachtungsfehler verschwinden. Somit ist (87) auch am Beispiel der soeben gewählten Punktfunktion bestätigt.

Anhang VI.

Beweis der Gln. (77) und (78):

Zunächst ist durch Substitution von (6):

$$\widehat{E}g = \int_{-\infty}^{+\infty} g(u) E(t-u) du = \int_{-\infty}^t g(u) du,$$

indem $E(t)$ nach Definitionsgleichung (74) für $t > 0$ den Wert 1 hat, sonst aber innerhalb der Meßfehler im Meßbereich verschwindet. In gleicher Weise findet man:

$$\widehat{E}\widehat{E} = P^{(-2)} = \int_{-\infty}^{\infty} E(u) E(t-u) du = \int_0^t dt = t \cdot E. \quad (97)$$

Denn für $t < 0$ existiert $E(u)$ nur für $u > 0$, $E(t-u)$ aber nur für $u < 0$. In diesem Falle ist also einer der Faktoren des Integranden immer Null. In gleicher Weise sieht man, daß

$$\widehat{E}\widehat{E}\widehat{E} = P^{-3} = \int_{-\infty}^t u E du = \int_0^t u du = \frac{t^2}{2!} \cdot E,$$

indem auch hier wieder für $t < 0$ der Integrand uE verschwindet. Für die Theorie der einseitigen LAPLACE-Transformation sind diese Zusammenhänge trivial, für den hier betrachteten allgemeinen Fall aber, wie geschehen, zu überprüfen.

Anhang VII.

Beweis, daß

$$H\left(\tilde{\partial} - \frac{\sin 2\pi t \Delta v}{2\pi \Delta v}\right) = H\left(\tilde{\partial} - \frac{\Im \sin 2\pi t \Delta v}{2\pi \Delta v}\right) \quad \text{für } |v| \lesssim v_m \quad \text{und} \quad |\Delta v| \ll \delta v. \quad (98)$$

Da $\Im \sin x = -i \sin ix$, so folgt sofort aus (52) nach der Umformung $\sin x = (e^{ix} - e^{-ix})/2i$:

$$\tilde{\partial} \frac{\Im \sin 2\pi t \Delta v}{2\pi \Delta v} = \frac{1}{4\pi \Delta v} [P(v + i \Delta v) - P(v - i \Delta v)]. \quad (99)$$

Es ist dieses nichts anderes, als ein Dipol, dessen Punkte nun aber auf der imaginären v -Achse liegen. Trotzdem hat auch er dasselbe Moment wie der in (64) dargestellte. Innerhalb der Meßfehler kann man auf der linken Seite für $|t| \leq t_m$ wieder die Observable $K(t) = t$ schreiben und erhält also nach Multiplikation mit $-2\pi i$:

$$\tilde{\partial} (-2\pi i t) = \frac{1}{2i \Delta v} [P(v + i \Delta v) - P(v - i \Delta v)] = P^{(1)}. \quad (100)$$

Die rechte Seite entspricht innerhalb der Meßfehler völlig dem Dipol (65), da, wie wir an vielen Beispielen auch gesehen haben, seine Feinstruktur, das ist insbesondere auch die gegenseitige Verschiebung der beiden Pole, nicht beobachtbar ist. Daß

sie hier insbesondere imaginär wird, darf uns nach Benutzung der Definitionsgleichung (29) nicht Wunder nehmen, durch die wir ja bereits den Bereich des komplexen Zahlenkörpers in unsere Betrachtungen mit einbezogen haben. Zur Beobachtung gelangen trotz allem nur reelle Größen, wie es ja auch nicht anders sein darf, wenn unsere Theorie wirklich nur auf beobachtbaren Werten aufgebaut ist.

Literatur.

- DIRAC, P. A. M.: The Principles of Quantum Mechanics, 3. Aufl. Oxford 1951. — DOETSCH, G.: Theorie und Anwendung der LAPLACE-Transformation. Berlin: Springer 1937. Dover-Publications USA. 1942. — Handbuch der LAPLACE-Transformation, Bd. 1. Basel: Birkhäuser 1950. — EWALD, P. P.: Proc. Phys. Soc. Lond. **52**, 167 (1940). — HOSEMANN, R.: Z. Physik **127**, 16; **128**, 1, 465 (1950). — HOSEMANN, R., u. S. N. BAGCHI: Nature, Lond. **1953** a (im Druck). Acta Cryst. **1953** b (im Druck). — PATTERSON, A. L.: Phys. Rev. **65**, 195 (1944). — SCHWARTZ, L.: Ann. Univ. Grenoble, Sect. Sci. math.-phys. (2) **21**, 75 (1945); **23**, 7 (1948). — Ann. Des. Télécommunications **3**, 135 (1948). — SNEDDON, I. N.: Fourier Transforms. New York-Toronto-London: McGraw Hill Book Company 1951. — SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. 6, Partielle Differentialgleichungen der Physik. Leipzig 1947. — WAGNER, K.W.: Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1940. — WIENER, N.: Extrapolation, Interpolation and Smoothing of stationary time Series. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1950.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie.

Die Stickstoffoxydation bei Durchstrahlung von lufthaltigem Wasser mit Ultraschall.

Von

H. GOBRECHT und H. ERGANG.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 7. Februar 1953.)

Die Konzentration der bei Beschallung von lufthaltigem Wasser sich bildenden Stickstoffsäuren wurde mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Es wird nachgewiesen, daß die Leitfähigkeitsmethode zu relativ genauen Ergebnissen führt. Unterhalb einer bestimmten Schalleistung pro Volumen wird der Stickstoff nicht oxydiert. Oberhalb dieses Wertes nimmt die gebildete Säuremenge (HNO_2 und HNO_3) linear mit der Zeit zu, auch bei langen Beschallungszeiten. — Die jeweils nach bestimmter Zeit gebildete Säuremenge steigt linear mit der Schalleistung pro Volumen und sinkt linear mit der Temperatur. Oberhalb von 67°C erfolgt keine Stickstoffoxydation mehr. Bei Zugabe von Alkohol sinkt der Effekt der Säurebildung nach Art einer Hyperbel. — Sämtliche Versuche wurden bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Einleitung.

Die Tatsache, daß in lufthaltigem Wasser durch Bestrahlung mit Ultraschall chemische Veränderungen vor sich gehen, legt die Fragestellung nahe, ob Kavitationen im Druckminimum des Schalls oder die Druckerhöhung die Ursache für diese chemischen Umwandlungen sind. Genauere Kenntnisse über die Natur dieser Vorgänge fehlen noch. Diese Arbeit sollte das experimentelle Material vervollständigen; dabei wurden einige überraschende Beobachtungen gemacht.

Nachdem schon im Jahre 1929 in beschalltem Wasser Wasserstoffperoxyd nachgewiesen worden war¹, entdeckte BEUTHE², daß sich nach Beschallung von lufthaltigem Wasser in diesem salpetrige Säure und Ammoniak in Spuren nachweisen lassen. SCHULTES und GOHR³, welche quantitative Untersuchungen über das Vorkommen von Wasserstoffperoxyd in beschalltem Wasser durchführten, gelang 1936 auch der qualitative Nachweis von Salpetersäure. Quantitative Untersuchungen über die Bildung von HNO_2 , HNO_3 und H_2O_2 bei Beschallung von

¹ SCHMITT, F. O., C. H. JOHNSON u. A. R. OLSON: Oxydations promoted by ultrasonic radiation. J. Amer. Chem. Soc. **51** (1929).

² BEUTHE, H.: Über den Einfluß von Ultraschallwellen auf chemische Prozesse. Z. phys. Chem. Abt. A **163** (1933).

³ SCHULTES, H., u. H. GOHR: Über chemische Wirkungen der Ultraschallwellen. Angew. Chem. **49** (1939).

Wasser führte erstmals POŁOTZKI¹ aus; er bestimmte die Menge der gebildeten Stickstoffsäuren durch quantitative chemische Analyse. POŁOTZKI untersuchte die Abhängigkeit der Bildung von HNO_2 und HNO_3 von der Beschallungszeit bei drei Temperaturen (10, 20 und 50°), unter Durchleitung verschiedener Volumen gereinigter Luft durch das Wasser. Nach den Ergebnissen von POŁOTZKI hat das Durchleiten von Luft nur eine geringe Erhöhung des Effektes zur Folge. POŁOTZKI fand, daß die Bildung von HNO_3 proportional der Beschallungszeit erfolgt, bei Temperaturerhöhung sinkt der Effekt. Der an sich schon relativ geringe Gehalt an HNO_2 verschwindet nach etwa 2 Std dauernder Beschallung ganz; dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das HNO_2 mit dem gleichzeitig entstehenden H_2O_2 reagiert, wobei HNO_3 entsteht.

Das Ziel unserer Versuche war, diese Ergebnisse nach anderer Methode zu wiederholen, die Abhängigkeit des Effektes von der Dauer der Beschallung, von der Schallenergie und von der Temperatur quantitativ zu ermitteln.

Meßmethode, Apparatur und Probeversuch mit luftfreiem Wasser.

Zur Bestimmung des Gehaltes an HNO_2 und HNO_3 in beschalltem Wasser wurde bei unseren Versuchen die durch die Säuren hervorgerufene Leitfähigkeitserhöhung gemessen. Dieses Verfahren setzt voraus, daß die Beweglichkeiten der NO_3^- - und NO_2^- -Ionen gleich sind, was mit sehr guter Näherung erfüllt ist, und daß durch die Beschallung keine anderen Stoffe gebildet werden, die die Leitfähigkeit erhöhen können. Hierfür kommt nur Ammoniak in Frage; es wurde aber durch kolorimetrische Analyse festgestellt, daß die Menge an bei Beschallung gebildetem NH_3 etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als die entsprechende Säuremenge, so daß auch diese Voraussetzung erfüllt ist. Die Konzentration der entstandenen Stickstoffsäuren HNO_2 und HNO_3 läßt sich damit aus der Leitfähigkeitszunahme (als Differenz aus der Leitfähigkeit nach der Beschallung und der Eigenleitfähigkeit) berechnen; allerdings ist es nicht möglich, zwischen diesen beiden Säuren zu unterscheiden. Das Verfahren hat den Vorzug, daß eine fortlaufende Bestimmung des Säuregehaltes während der Beschallung vorgenommen werden kann, wodurch z. B. die Messung der Zeitabhängigkeit des Effektes sehr einfach wird.

Für die Leitfähigkeit eines Elektrolyten der Konzentration c (in Mol/Liter) gilt, wenn u^- bzw. u^+ die Ionenbeweglichkeiten (in $\text{cm}^2/\Omega \text{ Mol}$) angibt:

$$\kappa = \frac{c \cdot (u^+ + u^-)}{1000} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}).$$

¹ POŁOTZKI, I. G.: Die Bestimmungen von NO_2 , NO_3 und H_2O_2 in Wasser, das einem Ultraschallfeld ausgesetzt ist. J. allg. Chem. (USSR.) **17** (1947).

Damit läßt sich bei bekannter Eigenleitfähigkeit des Wassers die gebildete Menge an HNO_2 und HNO_3 erreichen, wenn man für die zu messende Differenz $\Delta\kappa$ zwischen Leitfähigkeit nach Beschallung und Eigenleitfähigkeit des Wassers und für u^+ 349,5 bzw. für u^- 71,5 als Mittelwert der Ionenbeweglichkeiten von NO_3^- - und NO_2^- -Ionen einsetzt (Werte für 25° C und unendliche Verdünnung); es gilt dann für die Konzentration der durch Beschallung gebildeten Stickstoffsäuren:

$$c \text{ (Mol/Liter)} \approx \frac{\Delta\kappa \text{ (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}}{0,42}$$

Um die Anwendbarkeit dieses Verfahrens der Säurebestimmung nachzuprüfen, wurde der Gehalt an Stickstoffsäuren im beschallten Wasser gleichzeitig auch durch Titration bestimmt. Dazu wurde Wasser mit verschiedener Intensität und mit verschiedenen Zeiten beschallt, nachdem zuvor die Eigenleitfähigkeit des Wassers gemessen worden war. Nach der Beschallung wurde einerseits wiederum die Leitfähigkeit gemessen, und aus der Differenz von Anfangs- und Endleitfähigkeit der Säuregehalt berechnet (etwa 0,5 bis 1,0 mg Säure in 50 cm³ Wasser). Andererseits wurde unabhängig davon der Säuregehalt durch konduktometrische Titration des beschallten Wassers mit n/500 KOH bestimmt.

Mit dem ersten Verfahren werden alle erst während der Beschallung entstandenen Bestandteile, die sich auf die Leitfähigkeit auswirken, erfaßt, während die Titration die nach der Beschallung im Wasser befindliche Säuremenge angibt. Die Werte von je 12 Messungen weichen im Durchschnitt um 4% voneinander ab, die Abweichungen liegen nach beiden Seiten gleich verteilt. Die Versuchsreihe zeigt, daß die Berechnung der Säuremenge aus Leitfähigkeitsmessungen zu relativ genauen Resultaten führt.

Als Schallquelle diente ein Quarzsender der Frequenz 350 kHz, der maximal 300 W Schalleistung lieferte. Um die bei der Beschallung entwickelte Wärme abzuführen, wurde das Wasser in einem Glasgefäß, dessen Seitenwände von Kühlwasser umflossen waren, beschallt. Die Schalleistung im Untersuchungsgefäß wurde durch kalorimetrische Messungen ermittelt, die Intensitätsangabe erfolgt in W pro cm³ der untersuchten Flüssigkeit. Die Messung der Leitfähigkeit wurde mit einer Wechselstrombrücke mit nachgeschaltetem Verstärker vorgenommen, als Meßelektroden dienten zwei konzentrische Platinblechzylinder.

Für die Beschallung wurde Wasser benutzt, welches entweder zweimal im Heraeus Quarz-Bi-Destillierapparat oder zweimal im mittelharten Kolben aus Geräteglas destilliert worden war. Die etwas höhere Anfangsleitfähigkeit des Wassers im Glaskolben fällt ja bei der Auswertung heraus. Auch die Beschallung des Wassers in einem mittelharten Glasgefäß hatte keine andere Leitfähigkeitserhöhung zur Folge, als die durch

die Stickstoffoxydation verursachte. Also eine etwa durch Wirkung des Ultraschalls stärker erfolgte Lösung des Glases im Wasser wirkte sich nicht durch eine merkliche Erhöhung der Leitfähigkeit aus, was auch durch den folgenden Probeversuch bestätigt wird:

Die Berührung des Wassers mit Luft während oder nach der Destillation war ausreichend, daß sich genügend Stickstoff und Sauerstoff löste. Es sollte jedoch in einer besonderen Versuchsanordnung Wasser

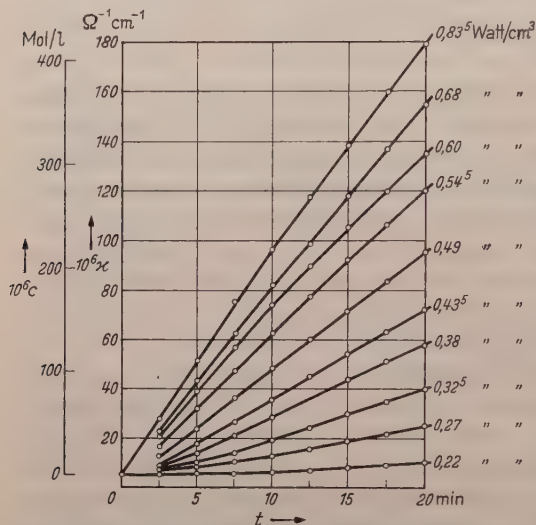


Fig. 1. Leitfähigkeitsanstieg und hieraus errechnete Säurekonzentration bei Beschallung von Wasser mit verschiedenen Intensitäten als Funktion der Beschallungszeit (Temperatur 30°C ; Frequenz 350 kHz).

beschallt werden, welches keinen Stickstoff gelöst enthielt. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, das Wasser nur unter der Atmosphäre des Wasserdampfes zu beschallen. Daher wurde in einem besonderen, abgeschlossenen Glasgefäß längere Zeit das Wasser unter vermindertem Druck gesiedelt, um es frei von Luft zu erhalten. Anschließend wurde mit Hilfe der Meßelektroden elektrolytisch H_2 und O_2 gebildet. Somit befand sich über dem Wasser kein Stickstoff. Dieses Wasser wurde in diesem beson-

deren, abgeschlossenen Glasgefäß dem Ultraschall ausgesetzt. Ergebnis: Keine Leitfähigkeitserhöhung. Damit ist bewiesen:

1. Die unten beschriebene Leitfähigkeitserhöhung ist ausschließlich durch die Entstehung von Stickstoffverbindungen zu erklären,
2. durch die Wirkung des Ultraschalls werden nicht solche Bestandteile des Glases gelöst, die eine merkliche Leitfähigkeitserhöhung hervorrufen.

Die Stickstoffoxydation in Abhängigkeit von der Beschallungszeit.

Die Abhängigkeit der Säurebildung von der Beschallungszeit bei verschiedenen Schalleistungen zeigt die Fig. 1. Bei allen Messungen betrug die Temperatur 30°C . Als Ordinate ist hier die Leitfähigkeit selbst aufgetragen; wenn man die Ordinate um den Betrag der Eigenleitfähigkeit des Wassers nach oben verschiebt, kann als Ordinaten-einheit mit Hilfe der schon angeführten Beziehungen auch die Säurekonzentration in Mol/Liter benutzt werden.

Um zu ergründen, ob bei sehr langer Beschallung ein Nachlassen der Stickstoffoxydation – etwa wegen Verbrauchs der ursprünglich gelösten Luft – eintritt, wurde Wasser bei 26° C mit 0,27 W/cm³ ohne Unterbrechung 3½ Std lang beschallt. Aber auch hierbei war der Leitfähigkeitsanstieg linear zeitproportional; nach Ende der Beschallung blieb die Leitfähigkeit konstant. Es wurde eine Endleitfähigkeit von $750 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erreicht (Eigenleitfähigkeit des Wassers $1,6 \cdot 10^{-6}$), das entspricht einem Salpetersäuregehalt von 11,2 mg in 100 cm³ Wasser. Eine überschlägige Rechnung ergibt, daß der anfänglich

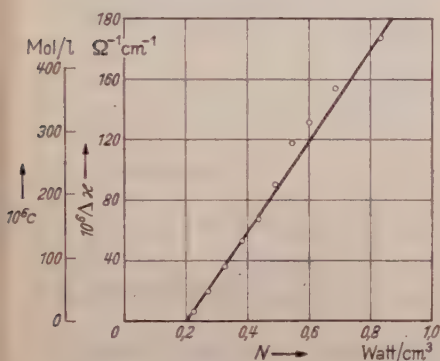


Fig. 2. Leitfähigkeitszunahme bzw. Säuregehalt nach 20 min Beschallung in Abhängigkeit von der Schalleistung pro Volumen (Temperatur 30° C; Frequenz 350 kHz).

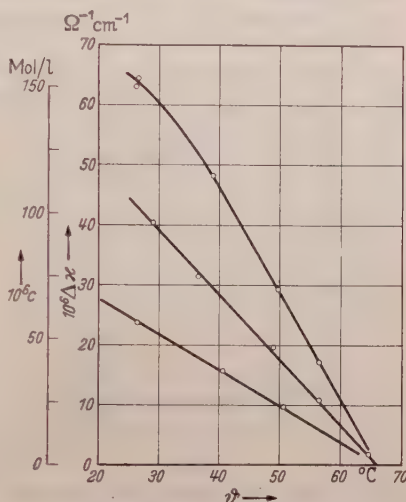


Fig. 3. Leitfähigkeitszunahme bzw. Säuregehalt nach 20 min Beschallung in Abhängigkeit von der Temperatur bei drei Schalleistungen (Frequenz 350 kHz).

gelöste Stickstoff ganz, der Sauerstoff sogar mehrfach in Stickoxyde umgesetzt wird; es muß also laufend Luft gelöst werden, um den gemessenen Leitfähigkeitsanstieg zu ermöglichen.

Die Stickstoffoxydation in Abhängigkeit von der Schallintensität.

Aus Fig. 1 läßt sich schon entnehmen, daß die Stickstoffoxydation proportional mit der Schalleistung pro cm³ wächst. Um die Verhältnisse genauer zu erfassen, kann man als Maß der Stickstoffoxydation etwa die Leitfähigkeitszunahme nach 20 min Beschallung, d.h. die Differenz zwischen End- und Anfangsleitfähigkeit, definieren. Fig. 2 zeigt eine entsprechende Auswertung der Fig. 1. Man erkennt, daß der Effekt erst oberhalb einer bestimmten Mindestintensität einsetzt und dann einen steilen Verlauf nimmt. Diese Tatsache deutet auf den Einfluß der Kavitation hin.

Die Stickstoffoxydation in Abhängigkeit von der Temperatur.

Dieser Verlauf wurde so ermittelt, indem die Leitfähigkeitszunahme nach 20 min Beschallung bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Die Ergebnisse für drei verschiedene Schalleistungen zeigt Fig. 3. Oberhalb von 67° C ist also unabhängig von der aufgewendeten Schallleistung keine Stickstoffoxydation zu erreichen. Die Temperaturabhängigkeit des Effektes läßt sich durch die Abnahme der Löslichkeit von Stickstoff mit der Temperatur zum Teil erklären. Die Messungen

geben eine Erklärung für die schon von TUMANSKI und SCHULMAN¹ gefundene, aber nicht richtig gedeutete Leitfähigkeitserhöhung bei Beschallung von Wasser.

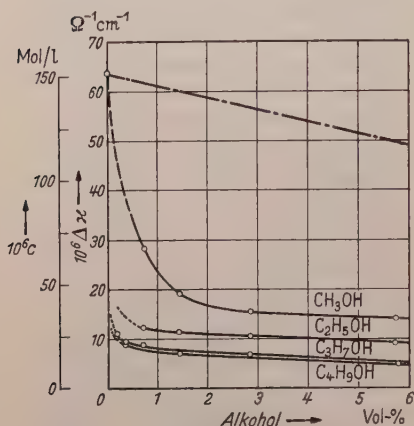


Fig. 4. Leitfähigkeitszunahme bzw. Säuregehalt nach 20 min Beschallung in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration. Gestrichelte Gerade s. Text (27° C; 0,38 W/cm²; Frequenz 350 kHz).

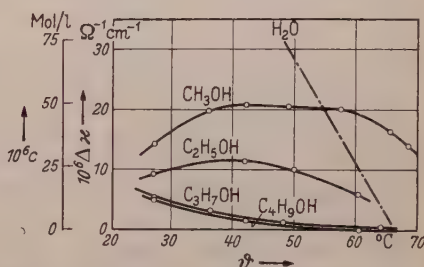


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme bzw. des Säuregehaltes nach 20 min Beschallung von 5,7%igen Alkohollösungen. Gestrichelte Gerade für reines Wasser (0,38 W/cm²; Frequenz 350 kHz).

Versuche mit Alkohollösungen.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß das Wasser bei der Stickstoffoxydation ausübt, wurden die Versuche auch auf wäßrige Alkohollösungen ausgedehnt, nachdem zuvor festgestellt worden war, daß sich bei längerer Beschallung der vier benutzten Alkohole deren Leitfähigkeit nicht meßbar verändert. Das Ergebnis dieser Messungen zeigt die Fig. 4. Wenn keine der für den Vorgang der Säurebildung maßgebenden Eigenschaften der Lösung durch die Alkoholzugabe geändert werden würde, wäre die in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnete Gerade zu erwarten. Der Abfall der Geraden ist dadurch bedingt, daß das Gemisch mit steigender Konzentration der Alkohole weniger Wasser enthält, und daß der Leitfähigkeitsmechanismus der Ionen durch die Alkoholzugabe geändert wird. Fig. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Effektes bei 5,7%igen

¹ TUMANSKI, S. S., u. M. S. SCHULMAN: Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers im Ultraschallfeld. Colloid J. (USSR.) 5 (1939).

Alkohollösungen, gestrichelt ist die Abhängigkeit bei reinem Wasser eingetragen. Wenn auch der Verlauf dieser Kurven noch nicht erklärt werden kann, so ist doch der große Einfluß des Wassers bei der Stickstoffoxydation deutlich erkennbar.

Wir haben für die vorliegenden experimentellen Ergebnisse noch keine einwandfreie Erklärung gefunden, trotzdem halten wir ihre Veröffentlichung schon jetzt für zweckmäßig.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die leihweise Überlassung des Ultraschallsenders und des Heraeus Quarz-Bi-Destillierapparates herzlich zu danken.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Die Aufspaltung der Pr^{+++} -Terme und die Symmetrie des Kristallfeldes in trigonalen Einkristallen von Praseodymsalzen.

Von

A. M. und K. H. HELLWEGE.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 12. Februar 1953.)

Durch Senken der Temperatur von 58 °K auf 14 °K wird eine Doppellinie der Gruppe ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ aufgelöst. Aus der so bestimmten vollständigen Struktur dieser Liniengruppe ergibt sich neu die Aufspaltung auch des Terms 3P_2 im trigonalen Kristallfeld. — Die Symmetrie dieses Feldes wird aus den Intensitäten der π -Komponenten zu C_{3v} bestimmt. Die den beiden unabhängigen Symmetrieelementen zugeordneten Quantenzahlen μ und $\bar{\nu}$ der Elektronenzustände werden angegeben. Das Kristallfeld ist dem oktaedrischen Grenzfall näher benachbart als dem axial-symmetrischen. — Wahrscheinliche Lagen der Bausteine in der Gitterzelle werden angegeben.

1. Einleitung.

In zwei früheren Mitteilungen haben wir eine Analyse der reinen Elektronensprunglinien [1] und der Schwingungslinien [2] im Absorptionsspektrum von trigonalen Einkristallen von Praseodymzink- und Praseodymmagnesium-Nitrat gegeben. Die in [1] gewonnenen Ergebnisse stammten vorwiegend aus Aufnahmen bei der durch Abpumpen flüssiger Luft erreichten Temperatur von 58 °K; nur wenige Kontrollaufnahmen wurden mit flüssigem Wasserstoff bei 20 °K gemacht. Inzwischen ist die Untersuchung der reinen Elektronensprunglinien bis zur Temperatur von 14 °K am Tripelpunkt des Wasserstoffs ausgedehnt worden. Dabei ergab sich bei allen Liniengruppen eine Bestätigung unserer früheren Analyse, mit Ausnahme des Übergangs ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, dessen Linien etwas diffuser als die der anderen Übergänge sind und dessen frühere Deutung wir als relativ unsicher bezeichnet hatten. Inzwischen hat sich bei der tieferen Temperatur eine Aufspaltung einer bisher als einfach angesehenen Linie ergeben, die eine neue Deutung ermöglicht. Gleichzeitig ergibt die Diskussion der Intensitätsverhältnisse zwischen verschiedenen Linien eine genauere Festlegung der Punktsymmetrie am Ort der Pr-Ionen auf C_{3v} (bisher: mindestens C_3), so daß den Termen neben der Quantenzahl μ nunmehr auch eine Quantenzahl $\bar{\nu}$ zugeordnet werden kann. Das so vervollständigte und berichtigte Termschema wird in Ziffer 2 begründet¹.

¹ Es ist in der Arbeit [2] bereits zugrunde gelegt.

Die bei den tiefen Temperaturen deutlich beobachtbare sog. „Kristallhyperfeinstruktur“ wird in einer folgenden Notiz [3] behandelt.

Ziffer 3 enthält noch eine kurze Diskussion der wahrscheinlichen Struktur der Gitterzelle und des elektrischen Kristallfeldes.

2. Termanalyse.

In Fig. 1 sind die Linien des Überganges ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ dargestellt. Es handelt sich um Übergänge von den drei Komponenten I, II und III des Grundterms 3H_4 nach den drei Komponenten a, b, c von 3P_2 . Bei

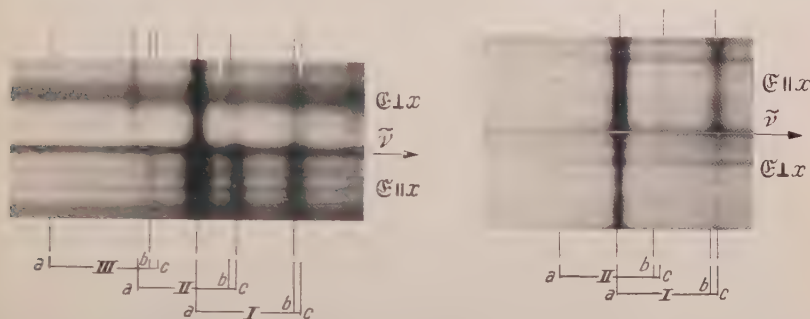


Fig. 1. Übergang ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ in $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Die erlaubten Übergänge sind am Rand der Spektren eingezeichnet. Polarisiertes Licht, Strahlrichtung senkrecht zu Kristallachse x . Linkes Bild bei 58 °K; rechtes Bild bei 20 °K. Photographisches Positiv.

sinkender Temperatur werden die von den angeregten Komponenten II und III ausgehenden Linien schwächer. Gleichzeitig wird deutlicher, daß die kurzwelligste Linie aus zwei Komponenten besteht, von denen

Tabelle 1. Wellenlängen und Wellenzahlen bei etwa 58 °K der reinen Elektronensprunglinien des Überganges* ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ in $\text{Pr}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Klassifikation der Linien	Übergang $\mu \rightarrow \mu'$	PrZn Wellenlängen Å	PrMg Wellenlängen Å	PrZn Wellenzahlen cm^{-1**}	PrMg Wellenzahlen cm^{-1**}	Beobachtete Polarisation
IIIa	$\pm 1 \rightarrow \pm 1$	4437,1	4436,5	22 531,0	22 533,9	$\sigma(\pi)$
IIa	$0 \rightarrow \pm 1$	4426,3	4425,0	22 586,0	25 592,4	σ
IIIb	$\pm 1 \rightarrow \pm 1$	4425,9	(4424,1)	22 597,9	(22 597,9)	$(\sigma)\pi$
IIIc	$\pm 1 \rightarrow 0$	—	(4423,6)	—	(22 599,6)	σ
Ia	$\pm 1 \rightarrow \pm 1$	4418,2	4417,7	22 627,5	22 630,1	σ, π
IIb	$0 \rightarrow \pm 1$	4413,8	4412,6	22 650,8	22 656,0	σ
IIc	$0 \rightarrow 0$	4413,0	4412,1	22 654,0	22 658,6	π
Ib	$\pm 1 \rightarrow \pm 1$	4405,6	4405,4	22 692,1	22 693,3	σ, π
Ic	$\pm 1 \rightarrow 0$	4404,9	4404,8	22 695,6	22 695,8	σ

* Die übrigen Liniengruppen siehe in Tabelle 1 der Arbeit [1].

** Wegen der bei 58 °K geringen Linienschärfe sind die Meßfehler etwa $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$, bei den Linien IIIb und IIIc noch etwas größer. Die in der Tabelle angegebene Deutung der Linien ist durch Aufnahmen bei 20 °K und 14 °K sichergestellt.

Fig. 2 von [1] so schwach, daß sie gegenüber den anderen „verboten“ erscheint. Tatsächlich erhält man für die π -Komponenten (und nur für diese) eine neue Auswahlregel, wenn man neben der dreizähligen z -Achse A_3^z , die nach den Ergebnissen von [1] existiert, noch ein zweizähliges Symmetrieelement annimmt, also eine zweizählige Nebenachse A_2^y (Symmetrieklasse D_3) oder eine Spiegelebene σ_y senkrecht zur y -Achse (Symmetrieklasse C_{3v}). Faßt man die Spiegelebene σ_y als zweizählige Inversionsachse I_2^y parallel zur y -Achse auf, so erhält man in D_3 bzw. C_{3v} eine neue Quantenzahl ν bzw. $\bar{\nu}$ mit den möglichen Werten 0 und 1, und für die π -Komponenten bei elektrischer Dipolstrahlung nach [4] die Auswahlregel¹ in D_3 :

$$\Delta \nu = \pm 1, \quad (1)$$

in C_{3v} :

$$\Delta \bar{\nu} = 0. \quad (2)$$

Nach [4] läßt sich sofort übersehen, welche ν - bzw. $\bar{\nu}$ -Werte in unserem Fall vorkommen können¹. Da bei allen Termen $J \leq 2$ ist, kann zu einem Kristallzustand mit $\mu = 0$ wegen der Dreizähligkeit ($p = 3$) der Hauptachse nur der eine Atomzustand ψ_{J0} mit $M = 0$ gehören. Das heißt aber, in den Gln. (42) und daran anschließend (41) und (58) der Arbeit [4] kann nur das positive Vorzeichen in Frage kommen. Damit hat man aber in der Klasse D_3 den Drehfaktor

$$D(y) = e^{i\pi\nu} = e^{-i\pi J} \quad (3)$$

und in der Klasse C_{3v} den Spiegelungsfaktor

$$S = (-1)^{\sum_k l_k} \cdot e^{-i\pi J} = e^{i\pi\bar{\nu}}. \quad (4)$$

Dabei sind, entgegen dem Brauch in der Arbeit [4], die Atomzustände nicht durch die Drehimpulse j_k der einzelnen Elektronen, sondern durch den Gesamtdrehimpuls J charakterisiert, so daß in den Formeln von [4] die Quantenzahlensumme $\sum_k j_k$ durch die Quantenzahl J ersetzt werden

kann. Für die $4f^2$ -Konfiguration des Pr^{+++} -Ions ist $\sum_k l_k = 6$, d.h. wir haben

$$e^{i\pi\nu} = e^{i\pi\bar{\nu}} = e^{-i\pi J}$$

und somit für die Quantenzahlen die Werte

$$\left. \begin{array}{ll} \nu = \bar{\nu} = 0 & \text{bei geradem } J = 0, 2, 4 \\ \nu = \bar{\nu} = 1 & \text{bei ungeradem } J = 1. \end{array} \right\} \quad (5)$$

Da somit der gemeinsame untere Term $\text{II } {}^3H_4$ aller π -Komponenten $\nu = \bar{\nu} = 0$ hat, erfolgen drei der vier möglichen π -Übergänge ($\Delta\mu = 0$)

¹ In [4] wird statt $\bar{\nu}$ der „Faktor“ $S = e^{i\pi\bar{\nu}}$ benutzt.

unter Befolgung von $\Delta\nu \doteq \Delta\bar{\nu} = 0$ und nur einer mit $\Delta\nu = \Delta\bar{\nu} = \pm 1$. Somit wären im Fall der Symmetrie D_3 gemäß der Auswahlregel (1) drei π -Komponenten verboten und nur eine wäre erlaubt, im Gegensatz zur Erfahrung. Dagegen sind im Fall der Symmetrie C_{3v} drei der Übergänge, nämlich diejenigen zu 1D_2 , 3P_0 und 3P_2 erlaubt, während nur der Übergang nach 3P_1 durch die Regel (2) verboten ist. Gerade das aber wird beobachtet, wenn man über die Tatsache, daß die verbotene Linie nicht ganz fehlt, sondern mit geringer Intensität doch auftritt, zunächst einmal hinwegsieht. Tatsächlich ist die Stärke dieser Linie so gering, daß die in [2] für die Depolarisation aller Linien verantwortlich gemachte starke Wechselwirkung der Elektronen- mit den Schwingungstermen auch für die schwache Durchbrechung der $\Delta\bar{\nu}$ -Regel in Anspruch genommen werden kann. Wir möchten deshalb die Punktsymmetrie C_{3v} für die Pr^{++} -Ionen in der Gitterzelle für gesichert oder mindestens sehr gut angenähert halten.

3. Struktur der Gitterzelle und elektrisches Kristallfeld.

Faßt man das Ergebnis der vorigen Ziffer mit den an den Schwingungslinien in [2] gewonnenen Ergebnissen zusammen, so ergibt sich die folgende wahrscheinliche Anordnung einer Molekel in der Gitterzelle: Die Symmetrie der Zelle werde gleich der des Gesamtkristalls mit D_{3d} angenommen, d.h. sie enthält eine dreizählige Hauptachse in z -Richtung, drei dazu senkrechte zweizählige Nebenachsen, ein Inversionszentrum und durch diese Symmetrieelemente bereits zwangsläufig gegeben, drei Spiegelebenen durch die Hauptachse. Nach den Ergebnissen der vorigen Ziffer sitzen die beiden Pr -Ionen in gleichem Abstand oberhalb und unterhalb des Zentrums auf der Hauptachse und den Spiegelebenen. Die zwölf NO_3 -Ionen bilden einen in D_{3d} vollständigen Satz von Bausteinen in (nach [2]) allgemeiner unsymmetrischer oder höchstens zweizähliger Lage, so daß sechs in die obere, sechs in die untere Hemisphäre gehören. Die drei Zn^{++} -Ionen müssen in speziellen (symmetrischen) Lagen liegen, und zwar ein Ion im Zentrum, die beiden anderen ebenfalls auf der Hauptachse, symmetrisch zum Zentrum. Über die Wassermolekeln läßt sich nicht mehr aussagen, als daß sie vermutlich die Wasserhüllen der Kationen bilden werden. Da sie somit einen erheblichen Teil des auf die 4/ f -Elektronen wirkenden Kristallfeldes liefern [5], würde eine Bestimmung des Kristallfeldes aus den Spektren Rückschlüsse auf die Struktur der Hydrathüllen erlauben.

Man kann versuchen, die Struktur des Feldes im Innern eines auf einer dreizähligen Kristallachse eingebauten Hydratkomplexes zwischen folgende beiden Grenzen einzuordnen: a) Oktaederstruktur mit einer dreizähligen Achse parallel zur Kristallachse, vor allem bei Sechserkoordination, b) Achsialsymmetrie ($p = \infty$) um die Kristallachse, vor

allein bei Anwesenheit stark geladener Nachbarionen auf der Kristallachse. In unserem Fall kennen wir die Feldsymmetrie als C_{3v} und die Frage ist nur, ob dies Feld vielleicht dem einen oder andern der genannten Grenzfälle benachbart ist.

Das Potential des Kristallfeldes am Ort (r, ϑ, φ) eines 4f-Elektrons läßt sich auf alle Fälle in der Form

$$U(r, \vartheta, \varphi) = Q(r) [Y_{40}(\vartheta, \varphi) - \frac{1}{2} (Y_{43}(\vartheta, \varphi) - Y_{4-3}(\vartheta, \varphi))] + \left. \begin{aligned} &+ \delta P(r) Y_{40}(\vartheta, \varphi) + \varepsilon R(r) Y_{20}(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

schreiben, wobei $Q(r)$, $P(r)$, $R(r)$ reelle Funktionen und δ , ε reelle Zahlen (Störparameter) sind. Das erste Glied in (6) gibt ein Oktaederfeld mit einer dreizähligen Achse parallel z (vgl. [6]), die beiden anderen Glieder geben ein axiales Zusatzfeld. Überlagerung aller dreier Glieder gestattet, jedes dreizählige Kristallfeld darzustellen, und zwar für Terme mit $J \leq 2$ vollständig, mit $J > 2$ angenähert. Die oben genannten Grenzfälle sind für $\delta = \varepsilon = 0$ bzw. $Q(r) \equiv 0$ erreicht.

Führt man die Wechselwirkung des durch (6) definierten Kristallfeldes mit allen 4f-Elektronen, d. h.

$$\mathcal{H} = -e \sum_k U(r_k, \vartheta_k, \varphi_k) \quad (7)$$

als schwache Störung der 4f-Elektronenterme ein, so erhält man in erster Näherung der Störungsrechnung die folgenden Störenergien für die Termaufspaltung im oktaedrischen Grenzfalle.

a) Für Terme mit $J = 4$:

$$\left. \begin{aligned} W_4 &= W_2 = 39 A_4, & \text{dreifach} \\ W_6 &= -6 A_4, & \text{zweifach} \\ W_5 &= W_1 = -21 A_4, & \text{dreifach} \\ W_3 &= 2 W_1 = -42 A_4, & \text{einfach} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

mit

$$A_4 = \frac{\bar{Q}_4}{14 \sqrt{70}}; \quad (8')$$

b) für Terme mit $J = 2$:

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= W_0 = 6 A_2, & \text{dreifach} \\ W_{-1} &= -9 A_2, & \text{zweifach} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

mit

$$A_2 = \frac{\bar{Q}_2}{\sqrt{70}}; \quad (9')$$

c) für Terme mit $J = 1$:

$$W_0 = W_1 = 0, \quad \text{keine Aufspaltung.} \quad (10)$$

Dabei bedeuten \bar{Q}_4 und \bar{Q}_2 Mittelwerte der von r_n abhängigen Faktoren der Wechselwirkungsenergie (7) über die ebenfalls radialen Anteile der 4f-Eigenfunktionen bei den Atomzuständen mit $J=4$ bzw. $J=2$. Die Integration über die winkelabhängigen Anteile ist in den Formeln (8) bis (10) bereits zahlenmäßig ausgeführt.

Die im Oktaedersfeld dreifachen Terme spalten beim Übergang zum dreizähligen Feld, d. h. bei Mitberücksichtigung der beiden letzten Glieder in (6), weiter auf in einen zweifachen und einen einfachen Term. Nimmt man diese Aufspaltung als klein gegenüber der oktaedrischen an, so erhält man noch folgende Zusatzenergien, die zu den Energien in (8), (9), (10) hinzukommen.

a) Für Terme mit $J=4$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_1 &= -21 \delta B_4 + 7 \varepsilon C_4, & \text{einfach} \\ \Delta W_2 &= 7,9 \delta B_4 - 13,5 \varepsilon C_4, & \text{einfach} \\ \Delta W_3 &= -10,9 \delta B_4 - 0,5 \varepsilon C_4, & \text{einfach} \\ \Delta W_4 &= 11,4 \delta B_4 + 6,5 \varepsilon C_4, & \text{zweifach} \\ \Delta W_5 &= 1,95 \delta B_4 - 3,5 \varepsilon C_4, & \text{zweifach} \\ \Delta W_6 &= -1,4 \delta B_4, & \text{zweifach} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

mit

$$B_4 = -\frac{\bar{P}_4}{14\sqrt{70}}, \quad C_4 = \frac{\bar{R}_4}{28\sqrt{6}}; \quad (11')$$

b) für Terme mit $J=2$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_0 &= 84 \delta B_2 - 28 \varepsilon C_2, & \text{einfach} \\ \Delta W_1 &= -18,7 \delta B_2 + 28 \varepsilon C_2, & \text{zweifach} \\ \Delta W_{-1} &= -85,3 \delta B_2, & \text{dreifach} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

mit

$$B_2 = -\frac{\bar{P}_2}{14\sqrt{70}}, \quad C_2 = \frac{\bar{R}_2}{28\sqrt{6}}; \quad (12')$$

c) für den Term mit $J=1$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_0 &= -2 \varepsilon C_1, & \text{einfach} \\ \Delta W_1 &= +\varepsilon C_1, & \text{zweifach} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

mit

$$C_1 = \frac{\bar{R}_1}{\sqrt{6}}. \quad (13')$$

Alle so entstehenden einfachen Terme gehören zu $\mu=0$, die zweifachen zu $\mu = \{\pm 1\}$.

Die Darstellung des experimentell gefundenen Termschemas (Fig. 2) gelingt, wenn man für die unbekannten Feldgrößen folgende Annahmen macht:

$$\text{a) } A_4 < 0.$$

Dann kommt im Oktaederfall eine dreifache Komponente von 3H_4 nach unten, siehe (8), die dann beim Übergang zum dreizähligen Feld in eine zweifache und eine einfache Komponente aufspaltet. Da auch die zweitiefste Komponente in (8) doppelt ist, hätte man so die drei beobachteten Komponenten I, II, III mit $=\{\pm 1\}$, 0 , $\{\pm 1\}$ von 3H_4 erklärt. Die Aufspaltung geht in die richtige Richtung für $B_4 > 0$, $C_4 < 0$, wenn δ , ε positiv wachsen.

$$\text{b) } A_2 > 0.$$

Dann kommt im Oktaederfeld bei 1D_2 und 3P_2 die dreifache Komponente nach oben, die dann beim Übergang zum dreizähligen Feld schwach weiter aufspaltet, was beobachtet wird (siehe besonders 3P_2 !). Diese Aufspaltung geht in die richtige Richtung, wenn

$$84 \delta B_2 - 28 \varepsilon C_2 > 0$$

ist. Die Verhältnisse sind für 3H_4 in Fig. 3 schematisch dargestellt.

Aus der beobachteten Aufspaltung von 3P_1 folgt eindeutig $C_1 > 0$.

Versucht man nun umgekehrt vom axialsymmetrischen Grenzfall auszugehen, so erhält man kein befriedigendes Ergebnis. Hier sind die Zustände ψ_{JM} des freien Ions selbst Zustände nullter Näherung, und im Kristallfeld fallen jeweils zwei Zustände mit $\pm M$ zusammen, bei 3H_4 also $\pm M = \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$. Diese Terme liegen in der hingschriebenen oder in der umgekehrten Reihenfolge übereinander. Wäre letzteres der Fall, so müßte die tiefste Komponente von 3H_4 einfach sein, entgegen der Erfahrung. Also muß $M = \pm 4$ unten liegen. Wegen

$$M \equiv \mu \pmod{3} \quad (14)$$

würden die drei tiefsten Komponenten also zu den richtigen Quantenzahlen $\mu = \{\pm 1\}$, $\mu = 0$, $\mu = \{\pm 1\}$ von unten nach oben gehören. Aber jeder dieser Terme wäre doppelt und beim Übergang vom axialen zum trigonalen Feld, d.h. bei Überlagerung eines schwachen oktaedrischen Anteils würde der mittlere in zwei einfache Terme mit $\mu = 0$ schwach

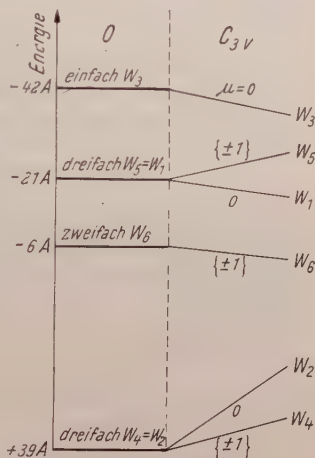


Fig. 3. Aufspaltung des Terms 3H_4 bei Übergang des Kristallfeldes von der Oktaedersymmetrie O zur trigonalen Symmetrie C_{3v} . Schematisch.

aufspalten, und man müßte *zwei* derartige Terme beobachten statt des *einen*.

Wir glauben also, daß das auf die 4f-Elektronen wirkende Kristallfeld der Symmetrie C_{3v} von einem oktaedrischen Feld viel weniger abweicht als von einem axialen Feld. Dies Ergebnis bestätigt die schon früher gemachte Erfahrung [7], daß die wahre Symmetrie des von den Gitternachbarn herrührenden Kristallfeldes sich bis in die 4f-Schale eines eingebauten Ions hinein stark bemerkbar macht, während im Gegensatz dazu das Quadrupolmoment des Atomkerns praktisch nur noch ein axialsymmetrisches Feld mißt.

Wir danken wiederum Herrn Prof. R. W. POHL für die Überlassung von flüssigem Wasserstoff, ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung.

Literatur.

- [1] HELLWEGE, A. M., u. K. H.: Z. Physik **130**, 549 (1951). — [2] HELLWEGE, A. M., u. K. H.: Z. Physik **133**, 174 (1952). — [3] HELLWEGE, A. M., u. K. H.: Z. Physik (eingereicht). — [4] HELLWEGE, K. H.: Ann. Physik (6) **4**, 96 (1948). — [5] GIESEKUS, H.: Ann. Physik (6) **8**, 350, 365 (1951). — [6] HELLWEGE, K. H.: Ann. Physik (6) **4**, 150 (1948). — [7] HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 62, 85 (1951).

Göttingen, II. Physikalisches Institut.

Eine kritische Bemerkung zur Arbeit von H. Bucka und U. v. Haselberg: „Vorlesungsversuch zur Messung der thermischen Molekelgeschwindigkeit mit einer Analysenwaage“*.

Von

H. WEGENER.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 25. Februar 1953.)

Die Verfasser der in der Überschrift erwähnten Arbeit geben folgenden Versuch zur Messung der Molekulargeschwindigkeit an:

Ein offenes, mit Methanol gefülltes Gefäß wird auf eine Dämpfungs-
waage gestellt. Aus der zeitlichen Gewichtsänderung folgt die in der
Zeiteinheit verdunstete Alkoholmenge. Verschließt man das Gefäß
durch einen Deckel, so stellt sich ein konstantes Gewicht ein. Dieses
Gewicht ist jedoch kleiner als dasjenige, das man erhält, wenn man das
Gewicht des offenen Gefäßes bis zum Zeitpunkt des Verschließens extra-
poliert. Die Gewichts- $g \cdot \Delta$ deuten die Verfasser als einen „Rück-
stoß“, den die „herausgeschleuderten“ Methanolküle dem Gefäß
erteilen. Für die Wärmegeschwindigkeit \bar{c} ergibt sich so (vgl. BUCKA
und v. HASELBERG):

$$\bar{c} = 2g \frac{\Delta}{I} = 2g \frac{r}{v/\tau} \quad (1)$$

(g = Erdbeschleunigung; I = verdunstete Masse/Zeit; r = Gewichts-
differenz in Skalenteilen; v/τ = Waagenzeigergeschwindigkeit in Skt./Zeit).

Die von ihnen durchgeführten Messungen liefern im Rahmen der
Meßgenauigkeit für \bar{c} den Wert 438 m/sec, der nach der MAXWELL-
Verteilung zu erwarten ist.

Als wir den bestechend einfachen Versuch für das Anfängerpraktikum
einrichten wollten, fanden wir, daß man durch ein passendes Versuchs-
gefäß praktisch jeden gewünschten Wert für \bar{c} erhalten kann. Nur wenn
man sich an die von den Verfassern vorgeschriebenen Dimensionen hält,
mißt man die oben angegebenen 438 m/sec. Nähere Untersuchungen
führten dann zu der Einsicht, daß das Experiment anders zu deuten ist.
Das wird jetzt näher ausgeführt.

In einem hohen Zylindergefäß befindet sich eine verdunstende Flüssig-
keit (Fig. 1). Über der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich eine stationä-
re Dampfdichteverteilung aus. Unmittelbar über der Oberfläche $z=0$

* BUCKA, H., u. U. v. HASELBERG: Naturwiss. 37, 183 (1950).

herrscht Sättigungsdichte ϱ_s , am Gefäßrand $z=h$ dagegen die Dichte null, weil der austretende Dampf schnell in alle Richtungen wegdiffundiert. Für den Dichteverlauf gilt:

$$\varrho = \varrho_s \left(1 - \frac{z}{h}\right)^\dagger. \quad (2)$$

Daraus erhält man die Massenstromstärke I :

$$I = D \cdot F \cdot \frac{\varrho_s}{h} \quad (3)$$

(D = Diffusionskoeffizient; F = Grundfläche des Gefäßes). $(I \cdot h)/F = D \cdot \varrho_s$ ist bei hinreichend tiefem Gefäß wie zu erwarten konstant. Der daraus nach (3) berechnete Diffusionskoeffizient D stimmt mit dem in Tabellenwerken angegebenen überein ($D \approx 0,13 \text{ cm}^2/\text{sec}$).

Nach (2) nimmt die Dampfdichte linear mit der z -Koordinate von ϱ_s auf 0 ab. Legt man den Deckel auf das Gefäß, so stellt sich exponentiell mit einer Zeitkonstanten T

$$T = \frac{h^2}{2D} \quad (4)$$

überall im Gefäßinnern Sättigungsdichte ϱ_s ein. (Der Sättigungsdruck für Methanol beträgt 100 mm Hg bei 20,9° C.) Dazu muß nach (2) noch zusätzlich eine Menge mit der Masse γ verdampfen:

$$\gamma = F \cdot h \cdot \frac{\varrho_s}{2} \quad (5)$$

Zur Überprüfung von (4) und (5) kann man den Gefäßdeckel mit einem winzigen Loch versehen. Die zusätzlich verdunstende Menge γ verdrängt dann eine etwa gleichgroße Gasmenge aus dem Gefäß. (4) und (5) wurden mittels einer Dämpfungswaage bestätigt.

Bei der von BUCKA und v. HASELBERG angegebenen Anordnung beträgt $h \approx 2 \text{ cm}$. Nach (4) stellt sich dann die konstante Dampfdichte im Gefäßinnern mit einer Zeitkonstanten $T \approx 15 \text{ sec}$ ein. Darauf herrscht innen ein Überdruck von 0,07 Atm, der im allgemeinen ausreicht, den nur mit Fett aufgeklebten Deckel etwas „anzulüften“. Der Überdruck entweicht, und mit ihm verliert das „geschlossene“ Gefäß die Masse γ . Dieser Vorgang geht schneller vor sich als die Einstellung der Dämpfungswaage, mit der der zeitliche Verlauf des Gefäßgewichtes festgestellt wird. Dem Beobachter wird also ein unstetiger Gewichtssprung $g \cdot \Delta = g \cdot \gamma$ im Zeitpunkt des Verschließens vorgetäuscht. Nach dieser Auffassung

† (2) und (4) folgen aus der Diffusionsgleichung.

erhält man unter Verwendung von (3) und (5)

$$\left\{ 2g \frac{r}{v/\tau} \right\}_{\text{gemessen}} = 2g \frac{A}{I} = 2g \frac{\gamma}{I} = \frac{g}{D} \cdot h^2. \quad (6)$$

Deutet man den Gewichtssprung $g \cdot A$ dagegen wie BUCKA und v. HASELBERG als Verdampfungsrückstoß, so gilt wegen (1):

$$\left\{ 2g \frac{r}{v/\tau} \right\}_{\text{gemessen}} = 2g \frac{A}{I} = \bar{c} = 438 \frac{\text{m}}{\text{sec}}. \quad (7)$$

Um zwischen den beiden Auffassungen: Verdrängungseffekt (6) oder Verdampfungsrückstoß (7) zu entscheiden, wurde die Größe $2g \frac{r}{v/\tau}$

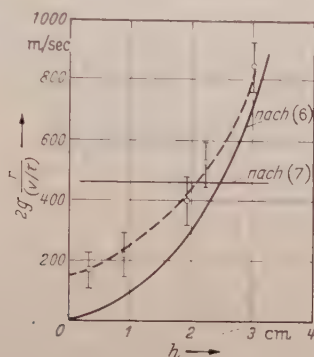


Fig. 2. Die Größe $2g \frac{r}{(v/\tau)}$ als Funktion der Randhöhe h . Der Gefäßdurchmesser ist 6 cm.

bei verschiedenen Randhöhen h gemessen. Falls ein Verdrängungseffekt vorliegt, sollte die gemessene Größe quadratisch von h abhängen, im Falle des von BUCKA und v. HASELBERG behaupteten Verdampfungsrückstoßes dagegen von h unabhängig sein.

Fig. 2 gibt die Meßresultate und die nach (6) bzw. (7) berechneten Kurven für $2g \frac{r}{v/\tau}$ wieder. Die Meßpunkte nähern sich mit wachsendem h der Parabel (6), sind also keineswegs von h unabhängig, wie nach (7) zu erwarten wäre. Daraus ist zu entnehmen, daß der Verdrängungseffekt wenigstens den Hauptanteil des beobachteten Gewichtssprungs ausmacht. Daß die Meßwerte erst bei größeren h -Werten mit der Parabel zusammenfallen, wird darin seinen Grund haben, daß (6) unter Benutzung von (2) berechnet wurde, (2) aber nur bei hinreichend tiefen Gefäßen richtig ist, da bei der Lösung der Diffusionsgleichung von Randeffekten abgesehen wurde. Aus dem endlichen Wert für $2g \frac{r}{v/\tau}$ bei $h=0$ braucht man nicht auf einen Verdampfungsrückstoß zu schließen, denn bei Randhöhen h , die wesentlich kleiner als der Gefäßdurchmesser sind, muß die Dampfdichteverteilung beim Deckelaufsetzen merklich gestört werden.

Daß wirklich in erster Linie der Verdrängungseffekt Ursache des Gewichtssprungs $g \cdot \Delta$ ist, zeigt auch folgende Beobachtung: Nach sehr sorgfältigem Aufpressen des Deckels unterblieb praktisch der Gewichtssprung. Dann und nur dann hörte man beim Wiederöffnen des Gefäßes ein leises Zischen. Offenbar war in diesen Fällen das Gefäß absolut dicht: Die Verdrängung konnte nicht stattfinden; beim Öffnen entwich der Überdruck.

Das Experiment ist daher zweifellos nicht geeignet, die Molekulargeschwindigkeit zu messen. Wollte man den Versuch in seiner ursprünglichen Form beibehalten, so müßte die Verdampfung im Vakuum erfolgen.

Herrn Prof. Dr. R. FLEISCHMANN möchte ich für Anregung und förderndes Interesse danken.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Die Raumladungszone an der Grenze des Bogenplasmas.

Von
G. ECKER.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 23. Januar 1953.)

Die Anwendung der bekannten LANGMUIRSchen Gesetze auf die Raumladungszone zwischen Bogenplasma und Kathode führt bei der Bestimmung des Kathodenfalls zu größenordnungsmäßig falschen Resultaten. Wir haben daher im folgenden eine Berechnung der Raumladungsverhältnisse unter Berücksichtigung der von der Plasmagrenze her gegen das Feld anlaufenden Elektronen gegeben. Es zeigt sich, daß dieser Einfluß den Spannungsbedarf im Fall des bekannten Beispiels des Hg-Höchstdruckbogens auf etwa ein Drittel des LANGMUIRSchen Wertes erniedrigt. Bei einem von COBINE und GALLAGHER ausgemessenen Luftbogen an Wolfram-elektroden ergibt sich sogar eine Erniedrigung auf ein Sechstel des LANGMUIRSchen Spannungsbedarfes. Damit kommen die theoretischen Ergebnisse in tragbare Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Besonders befriedigend ist es, daß sich das Resultat, im Gegensatz zu der bisherigen Formulierung, gegenüber Änderungen der Ausdehnung der Raumladungszone als weitgehend unempfindlich erweist. Die Untersuchung des Feldes E_k an der Kathodenoberfläche läßt ebenfalls eine Abnahme gegenüber der LANGMUIRSchen Theorie erkennen. Die berechneten Werte zeigen, daß eine Beteiligung der thermischen Feldemission am Stromtransport zwar nicht sehr wahrscheinlich ist, daß sie jedoch bei hohen Stromdichten unter gewissen günstigen Voraussetzungen bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Gesetzmäßigkeiten der raumladungsbestimmten Trägerbewegung sind wesentlich abhängig von den Randbedingungen an den Grenzen des untersuchten Gebietes. Die ersten theoretischen Überlegungen für den einfachsten Fall der unipolaren Raumladungsströmung wurden von LANGMUIR bereits vor etwa 30 Jahren angestellt. Seine Berechnungen legen die Vorstellung zugrunde, daß von der einen Raumladungsgrenze her Ladungsträger einheitlichen Vorzeichens in die Zone einwandern, um sie an der anderen Grenze mit veränderter Geschwindigkeit wieder zu verlassen. Da Trägerverluste ausgeschlossen sind, bleibt die Stromdichte im ganzen Bereich konstant. Die Raumladungsdichte muß dementsprechend mit der Geschwindigkeit der Träger variieren. LANGMUIR setzte ferner voraus, daß die Feldstärke ebenso wie die Geschwindigkeit der Ladungsträger an der Eintrittsstelle verschwindet. Dies bedeutet, daß an dieser Grenze die Trägerdichte beliebig hohe Werte annehmen kann. Unter diesen vereinfachenden Annahmen ergibt sich an Hand der POISSONSchen Gleichung und der Energiebilanz ohne weiteres das

bekannte LANGMUIRSche $V^{\frac{3}{2}}$ -Gesetz. Bezeichnet δ die Ausdehnung der Raumladungszone, V den Spannungsbedarf, j die Stromdichte, e die Ladung und m die Masse der Ladungsträger, so gilt die Beziehung

$$j = \frac{1}{9\pi} \cdot \sqrt{\frac{2e}{m}} \cdot \frac{V^{\frac{3}{2}}}{\delta^2}, \quad (1)$$

die sich in vielen Fällen, beispielsweise bei der Berechnung der Elektronenröhren, bewährt hat. Dies erklärt sich dadurch, daß der Potentialverlauf der Raumladungszone nur geringfügig von der Eintrittsgeschwindigkeit der Teilchen und der Eingangsfeldstärke E_0 abhängig ist. Die Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen an der Eintrittsstelle führt, abgesehen von einer sehr schmalen spannungsarmen Gegenfeldzone unmittelbar vor der Elektrode, ebenfalls zu der Beziehung (1). Abweichungen sind erst bei extrem niedrigen Stromdichten oder in der Nähe des Sättigungsstromes zu erwarten.

Eine wesentliche Veränderung tritt ein, wenn der Stromtransport nicht nur von Ladungen eines Vorzeichens getragen wird, sondern, wenn von der zweiten Grenze her Ionen entgegengesetzten Vorzeichens in die Raumladungszone eintreten und das Gebiet in der umgekehrten Richtung durchwandern. Wir kommen damit zu dem Fall der ambipolaren Raumladungsbewegung, die ebenfalls unter den bekannten Voraussetzungen von LANGMUIR [1] bereits untersucht wurde. Die Berechnungen verlaufen völlig analog zur unipolaren Strömung, nur kommt man jetzt zu einer etwas komplizierteren Integraldarstellung, deren Lösung von LANGMUIR graphisch ermittelt wurde. In einer neueren Arbeit [2] konnte auch eine analytische Darstellung dieser Verhältnisse gegeben werden. Es gilt

$$j_e = h^2(1, \gamma) \cdot \frac{1}{9\pi} \cdot \sqrt{\frac{2e}{m}} \cdot \frac{V^{\frac{3}{2}}}{\delta^2} \quad (2a)$$

und

$$j_p = \gamma \cdot h^2(1, \gamma) \cdot \frac{1}{9\pi} \cdot \sqrt{\frac{2e}{m_p}} \cdot \frac{V^{\frac{3}{2}}}{\delta^2} \quad (2b)$$

mit

$$h(1, \gamma) = \frac{3}{4} \int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{\gamma + y} \sqrt{1 - y - 1}}. \quad (3)$$

m_e , m_p bzw. j_e , j_p bezeichnen die Massen und Stromdichten der negativen und positiven Ladungsträger. Außerdem gilt die Abkürzung $\gamma = j_p \cdot \sqrt{m_p/j_e} \sqrt{m_e}$. Das Integral (3) läßt sich mit Hilfe der elliptischen Integrale erster und zweiter Gattung als Funktion von γ ausdrücken.

Betrachten wir nun den Stromtransport im Übergangsbereich zwischen dem Plasma des elektrischen Lichtbogens und der Kathode. Nach

dem Vorschlag von SLEPIAN [3] sowie WEIZEL, ROMPE und SCHÖN [4] soll der Stromtransport vor der Kathode im wesentlichen durch Ionen bewerkstelligt werden, die sich aus dem hochionisierten Plasma auf die Elektrode zu bewegen. Der Beitrag der thermischen Feldelektronenemission des Metalles wird demgegenüber entsprechend den Experimenten von STOLT [5] und SLEPIAN [3] als geringfügig angesehen. Auf jeden Fall haben wir unmittelbar vor der Kathode eine mehr oder weniger ausgedehnte Raumladungsschicht zu erwarten, in die vom Plasma her positive Ionen von der Elektrode her in gewissem Maße Elektronen eintreten. Beide Ladungsträger sollen sich nur durch ihre elektrostatische Wechselwirkung beeinflussen.

Um den Kathodenfall des Bogens zu ermitteln, müssen wir den Spannungsbedarf V_R dieser Raumladungsschicht bestimmen und zu dem Spannungsverbrauch des Kontraktionsgebietes, wie er in [6]¹ berechnet wurde, addieren. Dazu können wir die Gl. (1) verwenden, da die Geschwindigkeit der Ionen ebenso wie die Eingangsfeldstärke E_0 an der Plasmagrenze gegenüber den in der Raumladungsschicht auftretenden Geschwindigkeiten und Feldstärken gering ist. Grundsätzlich müßten wir natürlich die umständlicheren Gesetzmäßigkeiten (2), (3) der ambipolaren Strömung zur Berechnung heranziehen. Hierauf können wir jedoch verzichten, da nach den Vorstellungen der Kontraktionstheorie der Anteil der Feldelektronen am Stromtransport gering ist. Dabei brauchen wir für unsere Überlegungen die Feldemissionsdichte keineswegs als klein gegenüber der Ionenstromdichte vorauszusetzen. Selbst wenn der Ionenstrom nur wenige Prozent des Elektronenstroms ausmacht, ist der Potentialverlauf in der Raumladungsschicht durch die Ionen bestimmt, so daß wir die Beziehung (1) zugrunde legen können. Dies hat seine Ursache in dem großen Massenunterschied der Elektronen und Ionen.

Die Berechnung der Spannung V_R setzt die Kenntnis der Stromdichte j , sowie der Ausdehnung δ des Raumladungsgebietes voraus. Für die Stromdichte stehen uns sowohl aus den theoretischen Überlegungen in I, wie auch aus verschiedenen experimentellen Untersuchungen neueren Datums [7], [8] und [9] einigermaßen zuverlässige Unterlagen zur Verfügung. Hinsichtlich der Ausdehnung sind unsere Kenntnisse etwas unsicher. Nach den Überlegungen von WEIZEL, ROMPE und SCHÖN, können wir erwarten, daß δ die Größenordnung einer freien Weglänge erreicht. Jedenfalls kann δ nicht kleiner sein. Diese Formulierung enthält natürlich eine gewisse Unsicherheit, die durch die mangelhafte Kenntnis der freien Weglänge bedingt ist.

Führt man die Berechnung an Hand der LANGMUIRSchen Formel mit den günstigsten Werten durch, so ergibt sich für den Fall der in

¹ Im folgenden mit I bezeichnet.

I beschriebenen Hg-Entladung ein Spannungsbedarf V_R von etwa 10 bis 15 V, woraus zusammen mit den 5 V des Kontraktionsbereiches ein Kathodenfall von 15 bis 20 V resultiert. Dieser Wert hat zwar die richtige Größenordnung, bedenkt man jedoch, daß dieses Resultat einen unteren Grenzwert angibt, so erscheint das Ergebnis im Hinblick auf die Messungen [10], [11] und [12] tatsächlich zu hoch. Die Abweichungen werden erheblich, wenn wir die Ergebnisse von COBINE und GALLAGHER verwenden, die in Luft von Atmosphärendruck an Wolfram-elektroden beispielsweise eine Stromdichte von 74000 Amp/cm^2 gefunden haben. Mit diesen Daten berechnet man einen Mindestspannungsbedarf von 60 bis 80 V im krassen Widerspruch zu der experimentellen Kenntnis. Anders ausgedrückt, bei einer Spannung $V_R = 10 \text{ V}$ könnte die Raumladungszone höchstens eine Ausdehnung von etwa $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ besitzen, während die freie Weglänge von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ ist und unter Berücksichtigung der Umladungen und des erhöhten Wirkungsquerschnittes der angeregten Atome vielleicht um einen Faktor 4 bis 5 kleiner sein könnte. Das heißt die Ausdehnung der Raumladungszone dürfte nur $\frac{1}{5}$ des theoretisch zu erwartenden Bereiches betragen.

Wir müssen aus dieser Tatsache schließen, daß die Behandlung der Raumladungszone nach den Gesetzen der unipolaren Raumladungsströmung den wahren Verhältnissen nicht gerecht wird. Den Gedanken, daß die positive Raumladung der Ionen durch die negative Ladung von Elektronen geschwächt wird, haben wir bereits oben diskutiert und verworfen. Natürlich könnte die Erniedrigung der Ionenstromdichte durch Feldelektronenemission ein Absinken des Spannungsbedarfs bewirken, jedoch ist dieser Einfluß zur Erklärung der Diskrepanzen unzulänglich, solange wir nicht einen Bogen untersuchen wollen, dessen kathodische Entladungsteile durch den Mechanismus der Feldemission bestimmt sind.

Bei der vorliegenden Beschreibung haben wir jedoch einen anderen wesentlichen Gesichtspunkt unberücksichtigt gelassen. An der Grenze des Plasmas müssen wir nämlich beachten, daß nicht nur die positiven Ionen in die Raumladungszone eintreten, sondern auch die Elektronen, die auf Grund ihrer thermischen Bewegung gegen das Feld anlaufen und dabei die positive Raumladung kompensieren. Dieser Effekt übt einen um so größeren Einfluß aus, je höher die Temperatur an der Plasmagrenze und je kleiner die Eingangsfeldstärke des Raumladungsgebietes ist. Wir dürfen daher erwarten, daß er bei den Verhältnissen vor der Bogenkathode eine bemerkenswerte Rolle spielt.

Um den Einfluß der gegen das Feld anlaufenden Elektronen abzuschätzen, darf man keine fest vorgegebene Potentialverteilung zugrunde legen. Man würde sonst zu dem Trugschluß verleitet, daß die Elektronen, welche höchstens eine Energie von einem Elektronenvolt besitzen, keinen nennenswerten Anteil des Feldes kompensieren

könnten. Geht man von der Potentialverteilung der reinen Ionenbewegung aus, so hat man vielmehr zu bedenken, daß die gegen das Feld anlaufenden Elektronen selbst den Feldverlauf in dem noch elektronenfreien Raum verändern. Man kann sich überlegen, daß dieser Mechanismus die Elektronen beliebig weit vordringen läßt, sofern die Eingangsfeldstärke der Raumladungszone verschwindet oder anders formuliert, daß unter der Annahme verschwindender Eingangsfeldstärke (und Elektronenreflexion an der Kathodenoberfläche) überhaupt keine Spannung für den Transport der Ionen zur Kathode erforderlich wäre.

Um den beschriebenen Einfluß quantitativ zu erfassen, untersuchen wir folgende Anordnung. Die positive x -Achse eines Koordinatensystems habe die Richtung der Säulenachse und weise auf die Kathode hin. Die geringe achsiale Ausdehnung der Raumladungszone erlaubt die eindimensionale Behandlung. Ein Ionenstrom der Dichte $n_i(x)$ bewege sich in Richtung auf die Kathode mit einer Geschwindigkeit, die der thermischen Energie der Ionen zuzüglich der im Feld gewonnenen Energie entspricht. Für die Elektronen setzen wir Gleichgewichtsverteilung voraus, d.h. daß entweder die Gegenspannung der Raumladungszone die thermische Energie wesentlich überschreitet oder aber, bei kleinerer Gegenspannung, die Elektrode die Elektronen reflektiert. Wir werden weiter unten sehen, daß stets die erste Bedingung erfüllt ist.

Zur Beschreibung dient zunächst die Gleichung

$$\mathcal{E} = - \frac{dV}{dx} \quad (4a)$$

und die Poissonsche Gleichung

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = - \frac{4\pi e}{\epsilon_0} (n_i - n_e). \quad (4b)$$

V bezeichnet die Spannung, \mathcal{E} die Feldstärke, n_i bzw. n_e die Ionen- und Elektronenkonzentration. Die Ionenstromdichte j_i drückt sich mit Hilfe von n_i und der Energie Q_0 gemäß

$$j_i = e \cdot n_i \sqrt{\frac{2(Q_0 - eV)}{M_i}} \quad (4c)$$

aus. $Q_0 = k T_0/2$ gibt die mittlere Ionenenergie der Bewegung in der x -Richtung an. Hierbei haben wir über die willkürliche Konstante des Potentials so verfügt, daß V an der Stelle $x=0$ verschwindet. Die Elektronendichte n_e ist nach den Gesetzen der Statistik durch die Gleichung

$$n_e = n_{e0} \cdot e^{\frac{eV}{kT_0}} \quad (4d)$$

mit der Elektronendichte n_{e0} und dem Potential verknüpft. Die Verwendung der klassischen Statistik ist gerechtfertigt, da die FERMI-Statistik bei den vorliegenden Dichten keine Korrektur ergibt.

Aus (4b), (4c) und (4d) erhalten wir für V die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon_0} \left\{ \frac{j_i}{e \cdot \sqrt{\frac{2Q_0 - eV}{M_i}}} - n_{e0} \cdot e^{\frac{eV}{kT_0}} \right\}. \quad (5)$$

Unter Verwendung der Beziehung (4b) folgt aus der Neutralität an der Stelle $x=0$ für n_{e0} die Gleichung

$$n_{e0} = \frac{j_i}{e \sqrt{2Q_0/M_i}}. \quad (6)$$

Führen wir dies in (5) ein, so erhalten wir

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{j_i}{\sqrt{2Q_0/M_i}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{eV}{Q_0}}} - e^{\frac{eV}{kT_0}} \right\} \quad (7)$$

und nach Multiplikation mit dV/dx und Integration ergibt sich

$$\left(\frac{dV}{dx} \right)^2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot j_i \cdot \sqrt{M k T_0}}{e \cdot \epsilon_0} \left\{ \left(\sqrt{1 - 2 \frac{eV}{kT_0}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{eV}{kT_0}} - 1 \right) \right\} + \left(\frac{dV}{dx} \right)_0^2, \quad (8)$$

und damit

$$\delta = - \int_{V=0}^{V=V_R} \frac{dV}{\sqrt{\frac{8\pi \cdot j_i \cdot \sqrt{M k T_0}}{e \cdot \epsilon_0} \left\{ \left(\sqrt{1 - 2 \frac{eV}{kT_0}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{eV}{kT_0}} - 1 \right) \right\} + \mathfrak{E}_0^2}}}. \quad (9)$$

V_R bezeichnet den Gesamtspannungsbedarf der Zone, $\mathfrak{E}_0 = (-dV/dx)_0$ die Feldstärke an der Stelle $x=0$.

Das Integral (9) hängt von der Integrationsgrenze V_R und von dem Parameter \mathfrak{E}_0 ab. Hierbei hat man allerdings zu beachten, daß V_R das Integral nicht nur über die Integrationsgrenze beeinflusst. Liegt nämlich der Spannungsbedarf V_R der Zone unterhalb oder in der Nähe eines bestimmten kleinsten Spannungswertes V_M (s. unten), so erreicht außer den Ionen ein wesentlicher Teil der Elektronen die Elektrode und kompensiert so einen Teil des Ionenstroms. Für die resultierende Stromdichte j gilt die Beziehung

$$j = j_i - \sqrt{\frac{2Q_0}{m}} \cdot e \cdot \frac{n_{e0}}{2} e^{\frac{eV_R}{kT_0}}, \quad (10)$$

die wir mit Hilfe von (6) nach j_i auflösen können. Es ergibt sich

$$j_i = \frac{i}{1 - \frac{1}{2} \left| \frac{M_i}{m} \cdot e^{\frac{eV_R}{kT_0}} \right|} \quad (11a)$$

Da j nur positive Werte annehmen soll und j_i wesentlich positiv ist, zeigt diese Formel, daß eine Mindestspannung erforderlich ist, die der Bedingung

$$\frac{eV_M}{kT_0} \leq -\ln \left(\frac{1}{2} \left| \frac{M_i}{m} \right| \right) \quad (11b)$$

genügt. In der Nähe von V_M müßte der Ionenstrom die Gesamtstromdichte erheblich überschreiten, um den Stromanteil der Elektronen zu kompensieren.

Führen wir (11a) in (9) ein und verwenden gleichzeitig die Abkürzungen

$$-\frac{eV}{kT_0} = \alpha, \quad g(\alpha_R) = \sqrt{1 - \frac{1}{2} \left| \frac{M_i}{m} \right| e^{-\alpha_R}} \quad (12a)$$

und

$$A = \sqrt{\frac{8\pi j \cdot \sqrt{kT_0} M_i}{e \cdot \varepsilon_0}}, \quad \gamma = \frac{\mathfrak{E}_0^2}{A^2}, \quad (12b)$$

so gilt

$$\frac{e}{kT_0} \cdot \frac{A}{g(\alpha_R)} \delta = \int_0^{\alpha_R} \frac{d\alpha}{\sqrt{(\sqrt{1+2\alpha-1}) + (e^{-\alpha}-1) + \gamma \cdot g^2}} = \chi_1(\alpha_R). \quad (13a)$$

Die Auswertung dieses Integrals läßt sich graphisch durchführen. Dabei ist es besonders mißlich, daß der Integrand den Parameter γ enthält, über dessen Größe sich wegen der Eingangsfeldstärke \mathfrak{E}_0 zunächst keine eindeutige Angabe machen läßt. Die Situation verschlechtert sich weiter durch den Faktor $g^2(\alpha_R)$ so, daß wir für jeden Wert von \mathfrak{E}_0 und α_R eine neue graphische Integration über den ganzen Bereich von 0 bis α_R durchführen hätten. Für kleine Werte von α , wo die graphische Lösung versagt, ergäben sich durch Reihenentwicklung Integrale vom WEYERSTRASSschen Typus. Es ist klar, daß dieses Verfahren infolge der großen Zahl der notwendigen Integrationen (zweifache Mannigfaltigkeit!) zur Interpretation von (13a) einen unangemessenen Aufwand erfordert.

Wir können diese Schwierigkeit vermeiden, wenn wir die speziellen Umstände vor der Bogenkathode in Betracht ziehen. Aus den bisherigen Ergebnissen in I und den folgenden Rechnungen entnimmt man nämlich, daß γ in allen Fällen der Ungleichung

$$\gamma \leq 10^{-4} \quad (13b)$$

genügt, und damit wegen $g(\alpha_R) \leq 1$

$$\gamma \cdot g^2(\alpha_R) \leq 10^{-4} \quad (13c)$$

gilt. Verschieben wir jetzt die untere Integrationsgrenze von 0 nach $\alpha_0 = 0,1$, so haben wir nur noch eine einzige Integration durchzuführen, da der Integrand für $\alpha > \alpha_0$ von \mathfrak{E}_0 praktisch unabhängig ist, wenn $\gamma g^2(\alpha_R)$ der Bedingung (13c) genügt. Die Vernachlässigung des Bereiches zwischen $\alpha_0 = 0$ und $\alpha_0 = 0,1$ entspricht einer Verkleinerung der

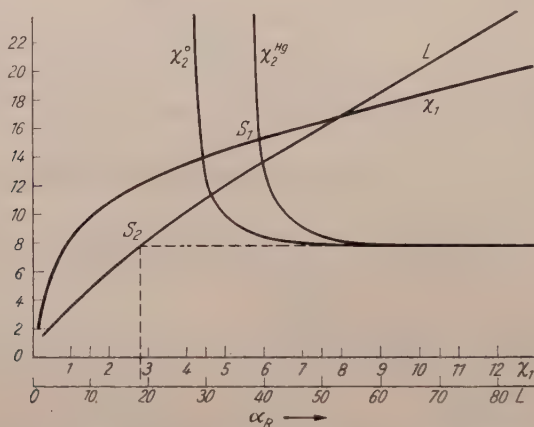


Fig. 1. Bestimmung des Spannungsbedarfes der Raumladungszone. (Bezeichnungen siehe Text.)

Ausdehnung δ um denjenigen Anteil, der von den ersten 0,1 V der Raumladungszone überbrückt wird. Unser Verfahren ist insofern besonders zweckmäßig, als es auf jeden Fall eine Erhöhung und keine Erniedrigung des Spannungsbedarfes zur Folge hat, so daß auf diese Weise nur ein erwünschter Sicherheitsfaktor in das Ergebnis eingeht.

In der Fig. 1 ist neben der Funktion $\chi_1(\alpha_R)$ die Kurve L eingezeichnet, die bei verändertem Maßstab dem Grenzübergang $T_0 \rightarrow 0$, $\mathfrak{E}_0 \rightarrow 0$ der Funktion $\chi_1(\mathfrak{E}_0, \alpha_R)$ zugeordnet ist. Wir müssen erwarten, daß dieser Übergang wieder zu der bekannten LANGMUIRSchen $V^{1/2}$ -Abhängigkeit führt. In der Tat hebt sich für kleine Werte von T_0 , \mathfrak{E}_0 die Temperatur aus (13a) heraus und man kann zeigen, daß sich die LANGMUIRSche Formel ergibt. Bei der Zeichnung haben wir allerdings rein formal die Temperatur nicht eliminiert, um die Variablen beizubehalten.

Der Spannungsbedarf der Raumladungszone läßt sich an Hand der Fig. 1 und der Gleichung

$$\frac{eA \cdot \delta}{k \cdot T_0 \cdot g(\alpha_R)} = \chi_1(\alpha_R) \quad (14)$$

bestimmen. Sind die Temperatur T_0 , die Gesamtstromdichte j und die Ausdehnung δ bekannt, so berechnet man zunächst A nach (12b) und schneidet die Kurve $\chi_1(\alpha_R)$ mit der Kurve

$$\chi_2(\alpha_R) = \frac{e \cdot A \cdot \delta}{k T_0 \cdot g(\alpha_R)}. \quad (15)$$

Die Abszisse des Schnittpunktes $\chi_1 = \chi_2$ gibt den Spannungsbedarf an.

Bezüglich des Beispiels der Hg-Höchstdruckentladung aus I sind die notwendigen Daten bekannt. Mit $T_0 = 11000^\circ \text{ K}$, $j = 3,5 \cdot 10^4 \text{ Amp/cm}^2$ und $M = 3,2 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ berechnet sich im absoluten Maßsystem für A der Wert

$$A = \sqrt{\frac{8\pi j \cdot \sqrt{k T_0 M_i}}{e \cdot \epsilon_0}} = 8,2 \cdot 10^3 \quad (16)$$

und für e/kT_0

$$\frac{e}{k T_0} = 3,15 \cdot 10^2. \quad (17)$$

Verwenden wir unter den vorliegenden Bedingungen $\delta = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$, so erhalten wir mit (16) und (17) die Beziehung

$$\chi_2 = \frac{7,8}{g(\alpha_R)} \quad (18)$$

Die Funktion χ_2 ist in der Fig. 1 für zwei Werte M/m eingetragen, die den Verhältnissen in Luft χ_2^{O} bzw. Quecksilber χ_2^{Hg} entsprechen. Wir entnehmen aus dem Schnittpunkt S_1 der Hg-Kurve einen Spannungsbedarf von weniger als 6 V. Für die LANGMUIRSche Theorie gilt $g(\alpha_R) \equiv 1$. Dementsprechend läßt der Schnittpunkt S_2 unter den gleichen Verhältnissen nach der LANGMUIRSchen Theorie einen Spannungsbedarf von 19 V erwarten.

Die berücksichtigten Effekte bedingen also eine Spannungserniedrigung auf ein Drittel des bisherigen Wertes. Dabei ist in der LANGMUIRSchen Formel die Eingangsfeldstärke \mathfrak{E}_0 vernachlässigt, während sie hier berücksichtigt wurde. Eine entsprechende Korrektur des $V^{\frac{1}{2}}$ -Gesetzes würde den Unterschied vergrößern. Es ist ferner bemerkenswert, daß nach unserer Rechnung der Spannungsbedarf der Raumladungszone sich in gewissen Grenzen als unabhängig von ihrer Ausdehnung erweist. Dies wird deutlich, wenn wir V_R in Abhängigkeit von der Ausdehnung δ betrachten. Verkleinern wir δ , so nimmt nach der LANGMUIRSchen Theorie der Spannungsbedarf in der Umgebung von S_2 angenähert proportional mit δ ab, während er nach den vorliegenden Überlegungen nur sehr wenig abnimmt und 5,5 V nicht unterschreiten kann. Vergrößern wir dagegen δ , so nimmt V_R nach LANGMUIR wieder angenähert proportional mit der Ausdehnung zu, während die Spannung nach unserer Formulierung in der Umgebung von S_1 zunächst gar nicht

und bei größeren δ langsamer als nach der LANGMUIRSchen Theorie wächst. Würden wir beispielsweise die Ausdehnung der Raumladungszone verdoppeln, so müßte nach LANGMUIR die Spannung V_R von 19 auf 50 V (31 V Differenz!) anwachsen, nach unseren Berechnungen wäre dagegen nur eine Zunahme von 6 auf 7 V (1 V Differenz!) zu erwarten. Diesem günstigen Umstand ist es zu verdanken, daß wir trotz mangelhafter Kenntnis und Definiertheit der Größe δ unseren Untersuchungen ein brauchbares Ergebnis für V_R entnehmen können.

Addieren wir zu dem Bedarf des Kontraktionsbereiches von 4 bis 5 V die 6 V der Raumladungszone, so erhalten wir etwa 10 V Gesamtkathodenfall.

Hinsichtlich der Meßergebnisse von COBINE und GALLAGHER am Luftbogen mit Wolframelektroden müssen wir uns mit einer Abschätzung begnügen, da wir anderenfalls zunächst eine entsprechende Berechnung des Kontraktionsbereiches durchführen müßten. Wir nehmen an der Grenze der Raumladungszone die Temperatur T_0 an und setzen für die Eingangsfeldstärke \mathfrak{E}_0 die Gültigkeit von (13b) voraus. Die Konstante A wächst dann einerseits infolge der Erhöhung der Stromdichte, während andererseits die Erniedrigung des Molekulargewichtes eine stärkere Abnahme bedingt. Es ergibt sich $A = 6,5 \cdot 10^3$. Verwenden wir den oben angegebenen Wert $\delta = 10^{-5}$ cm, so folgt aus den Gln. (15) und (17), daß wir die gesuchte Schnittkurve erhalten, indem wir die Ordinaten der Funktion χ_2^0 aus Fig. 1 mit dem Faktor 2,5 multiplizieren. Auf diese Weise gewinnen wir zwei neue Schnittpunkte S_2 und S_1 , die den Spannungsbedarf für den Luftbogen nach den LANGMUIRSchen bzw. den vorliegenden Überlegungen bestimmen. Das LANGMUIRSche $V^{\frac{1}{2}}$ -Gesetz verlangt erwartungsgemäß 60 bis 70 V. Nach unserer Rechnung dagegen benötigt die Raumladungszone nur etwa 10 bis 12 V in brauchbarer Übereinstimmung mit den Experimenten.

Wir wollen uns noch ein Bild von dem Feldverlauf in der Raumladungszone verschaffen. Dazu gehen wir von der Gl. (8) aus und erhalten für die Feldstärke in Abhängigkeit vom Potential

$$-\frac{dV}{dx} = \mathfrak{E} = \left\{ \sqrt{\frac{8\pi j \sqrt{kT_0 M}}{\epsilon_0 \cdot e}} \cdot \frac{1}{g(\alpha_R)} \times \right. \\ \left. \times \sqrt{\left(\sqrt{1 - \frac{2eV}{kT_0}} - 1 \right) + \left(e^{\frac{eV}{kT_0}} - 1 \right) + \frac{\mathfrak{E}_0^2 \cdot g^2(\alpha_R)}{A^2}} \right\} \quad (19)$$

oder mit den Bezeichnungen (12)

$$\frac{\mathfrak{E} \cdot g(\alpha_R)}{A} = \sqrt{\left(\sqrt{1 + 2\alpha} - 1 \right) + \left(e^{-\alpha} - 1 \right) + \gamma \cdot g^2(\alpha_R)}. \quad (20)$$

Setzen wir in dieser Formel $\alpha = \alpha_R$, so ergibt sich das Feld \mathfrak{E}_k an der Kathodenoberfläche.

Den Verlauf der Funktion $\mathfrak{E}_k \cdot g(\alpha_R) \cdot A$ zeigt Fig. 2. Auch hier ist die Feldstärke \mathfrak{E}_k unter der Voraussetzung (13b) von der Eingangsfeldstärke \mathfrak{E}_0 unabhängig. Die Figur gibt außer $\mathfrak{E}_k \cdot g(\alpha_R)/A$ (E_k) zum Vergleich die entsprechende Funktion (E_L) nach LANGMUIR wieder. Hinsichtlich der Maßstäbe gilt das zur Fig. 1 Gesagte. Bei der Beurteilung der Funktionen E_k und E_L hat man darauf zu achten, daß E_k bzw. E_L gegen die Spannung und nicht gegen die Ausdehnung der Raumladungszone aufgetragen sind, so daß abgesehen von den verschiedenen Maßstäben zu der gleichen Raumladungszone verschiedene Abszissenwerte gehören.

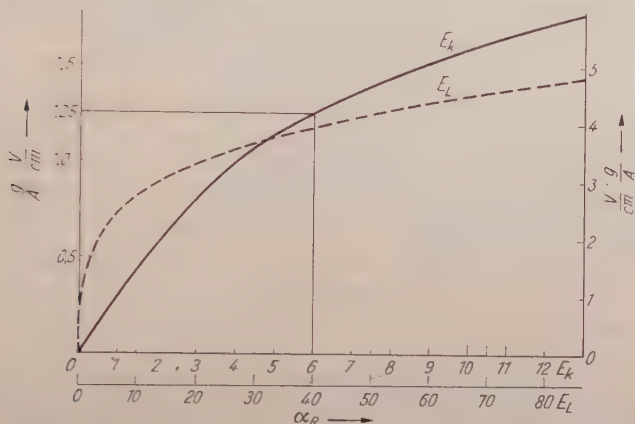


Fig. 2. Feldstärkeverlauf in der Raumladungszone. (Bezeichnungen siehe Text.)

Für unser Beispiel gilt $\alpha_R = 6$ und wir erhalten $\mathfrak{E}_k = 1,25 \cdot A/g(\alpha_R)$, woraus mit $A = 8,2 \cdot 10^3$ und $1/g(\alpha_R) = 1,8$ die Feldstärke $\mathfrak{E}_k = 5,5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ folgt. Unter den gleichen Bedingungen müßte man nach der LANGMUIR-schen Formel etwa $8 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ an der Kathode erwarten.

Für den von COBINE und GALLAGHER untersuchten Luftbogen an Wolframelektroden gilt nach dem Vorgang und Fig. 2 $\mathfrak{E}_k = 1,7 \cdot A/g(\alpha_R)$ mit $A = 6,5 \cdot 10^3$ und $g(\alpha_R) = 1$. E_k berechnet sich damit zu nur $3,5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ gegenüber $8,3 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ nach der ursprünglichen Formulierung.

An Hand dieser Werte können wir abzuschätzen versuchen, inwieweit vor der Kathode eine Beteiligung der thermischen Feldemission entsprechend den Vorstellungen von ENGEL und STEENBECK [13] zu erwarten ist. Diese Untersuchung wird allerdings durch den Umstand erschwert, daß eine geschlossene Darstellung des Emissionsstromes in Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke infolge der mathematischen Schwierigkeiten nicht vorliegt. MILLIKAN und Mitarbeiter empfehlen auf Grund ihrer experimentellen Erfahrungen die Formel

$$j_e = A(T + c \mathfrak{E}_k)^2 \cdot e^{-\frac{B}{T + c \mathfrak{E}_k}}, \quad (21)$$

die sich jedoch theoretisch nicht bestätigen läßt und nur mangelhaft begründet erscheint. Formelmäßig erfaßt sind die Bereiche

$$\mathfrak{E}_k < \left(\frac{\pi^2 \cdot \sqrt{2m} \cdot kT}{e^{\frac{1}{2}} \cdot h} \right)^{\frac{2}{3}} = 150 \cdot T^{\frac{2}{3}} \quad (22a)$$

bzw.

$$\mathfrak{E}_k > \frac{4\pi k \cdot \sqrt{2m} V_a}{h \cdot \sqrt{e}} T = 9000 \cdot T \cdot \sqrt{V_a}. \quad (23a)$$

Unter der Voraussetzung (22a) verlassen im wesentlichen nur Elektronen das Metall, deren Energie die Maximalenergie der Potentialschwelle überschreitet. Es gilt dann

$$j_e = \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \frac{x}{x-1} \exp \left\{ -\frac{eV_a - \sqrt{e^3 \mathfrak{E}_k}}{kT} \right\} \quad \text{mit} \quad x = \frac{\pi^2 \cdot \sqrt{2m} \cdot kT}{e^{\frac{1}{2}} \cdot \mathfrak{E}_k^{\frac{1}{2}} \cdot h}, \quad (22b)$$

d. h. die Feldstärke bedingt im wesentlichen eine Erniedrigung des Austrittspotentials um $\sqrt{e \mathfrak{E}_k} = 3,62 \cdot 10^{-4} \sqrt{\mathfrak{E}_k} V$.

Unter der Voraussetzung

$$\mathfrak{E}_k > \frac{4\pi k \sqrt{2m} V_a}{h \cdot \sqrt{e}} T \quad (23a)$$

treten dagegen solche Elektronen aus, deren Energie unterhalb der Grenzenergie der FERMI-Verteilung des Elektronengases liegt. Es gilt dann die Formel

$$j_e = 1,55 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\mathfrak{E}_k^2}{V_a} \times \left. \begin{aligned} &\times \exp_{10} \left\{ -2,98 \cdot 10^7 \frac{V_a^{\frac{3}{2}}}{\mathfrak{E}_k} \cdot V \left(\frac{3,62 \cdot 10^{-4} \sqrt{\mathfrak{E}_k}}{V_a} \right) \right\} \cdot \left\{ 1 + \frac{4 \cdot 10^8 \cdot T^2 \cdot V_a}{\mathfrak{E}_k^2} \right\} \right\} \quad (23b) \end{aligned}$$

wo $v(\sqrt{e \mathfrak{E}_k}/V_a)$ den Einfluß der Bildkraft berücksichtigt. Die Funktion $v(y)$ wurde von NORDHEIM tabellarisch angegeben.

In dem übrigen Bereich, der rechnerisch nicht erfaßt ist, werden vor allem Elektronen emittiert, deren Energie zwischen der Maximalenergie und der Grenzenergie liegt.

Die kathodischen Feldstärken $E_k = 5,5 \cdot 10^6$ bzw. $3,5 \cdot 10^6$ V/cm genügen der Bedingung (22a) und wir stellen daher an Hand der Gl. (22b) fest, daß das Feld eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um weniger als 0,9 V bewirkt. Für Wolfram gilt $V_a = 4,5$ V. Setzen wir diese Werte in (22b) ein, so finden wir einen Feldemissionsstrom, dessen Dichte um viele Größenordnungen kleiner ist, als die gemessenen Werte. Danach hätten wir für die untersuchten Bögen keine Beteiligung der Feldemissionsprozesse zu erwarten. Dies ändert sich jedoch mit wachsender Stromdichte, da \mathfrak{E}_k angenähert mit der Wurzel aus der Stromdichte

zunimmt. Die Formel (23 b) zeigt dann, daß an Wolfram eine Beteiligung zu erwarten ist, wenn die Dichte 10^7 Amp/cm² überschreitet. Immerhin wollen wir auch unterhalb dieses Wertes die Beteiligung des Elektronenstroms nicht ausschließen, da die Berücksichtigung des Grobfeinfaktors und der Gasbeladung eine beachtliche Begünstigung des Emissionsstromes verursachen. Die Beseitigung dieser günstigen Bedingungen durch das Ionenbombardement würde dann möglicherweise die schnelle Bewegung des Brennflecks erklären, wie sie unter bestimmten Bedingungen beispielsweise von SEELIGER und SCHMICK [14] an Brennflecken beobachtet wurde, die sich durch eine geringe Leuchtdichte auszeichnen und für deren Existenz man bereits früher die Emissionsprozesse als wesentlich angesehen hat.

Es handelt sich jedoch auch unter diesen Umständen nur um eine Beteiligung der Emissionsprozesse, während der wesentliche Vorgang durch die Kontraktion bestimmt bleibt. Der reine Feldmechanismus der kathodischen Entladungsteile würde Stromdichten von 10^8 bis 10^9 Amp/cm² verlangen, wie sie bisher nicht gemessen wurden.

Im übrigen erleichtert eine Beteiligung der Elektronen am Stromtransport die Deutung der Kontraktionstheorie, indem sie nicht nur eine weitere Erniedrigung des Spannungsbedarfes bewirken kann, sondern auch die Energiebilanz zur Kathode günstig beeinflusst. Nach den Überlegungen in I erleidet ja der Kontraktionsbereich mit jedem zur Kathode abwandernden Ion einen Energieverlust in Höhe der Ionisationsenergie, während der Elektrode mit jedem ankommenden Ion diese Ionisationsenergie zusammen mit der in der Raumladungszone gewonnenen Energie abzüglich der Austrittsarbeit des neutralisierenden Elektrons zugeführt wird. Alle Untersuchungen der Energiebilanz an der Kathode lassen nun erkennen, daß bei 100%igem Ionenstrom diese zugeführte Energiemenge zu groß ist. Es wäre daher befriedigend, wenn die die Elektrode verlassenden Elektronen einen Teil der Energie aufnehmen und zusammen mit der in der Raumladungszone gewonnenen Energie an den Kontraktionsbereich zurückliefern könnten, so daß hier der Trägerenergieverlust wieder weitgehend wettgemacht wird und kein zusätzlicher Spannungsbedarf entsteht. Notwendig sind die Emissionselektronen zur Erklärung der energetischen Verhältnisse jedoch nicht. Da der Akkomodationskoeffizient von Teilchen hoher Temperatur erheblich von eins abweicht, müssen wir nämlich erwarten, daß die Ionen, deren Temperaturäquivalent etwa 100000° beträgt, nach der Neutralisierung einen wesentlichen Teil ihrer Energie wieder in den Gasraum mitnehmen und damit der Kathode entziehen und dem Kontraktionsbereich zuführen. Diese Vorstellung findet eine Stütze in der Beobachtung von Gasstrahlen hoher Geschwindigkeit beim Hg-Niederdruckbogen, die vielleicht auf diese Weise eine einfache Erklärung finden könnten.

Literatur.

- [1] LANGMUIR, I.: Phys. Rev. **33**, 954 (1929). — [2] MÜLLER-LÜBECK, K.: Z. angew. Phys. **11**, 409 (1951). — [3] SLEPIAN, I.: Phys. Rev. **27**, 407 (1926). — J. Franklin Inst. **1926**. — [4] WEIZEL, W., R. ROMPE u. M. SCHÖN: Z. Physik **115**, 179 (1940). — [5] STOLT, H.: Z. Physik **26**, 95 (1924); **31**, 241 (1925). — Ann. Phys. **74**, 80 (1924). — [6] ECKER, G.: Z. Physik **132**, 248 (1952). — [7] FROME, K. B.: Nature, Lond. **159**, 129 (1947). — [8] COBINE, J. D., and C. J. GALLAGHER: Phys. Rev. **74**, 1524 (1948). — [9] SOMMERVILLE, J. M., and W. R. BLEVIN: Phys. Rev. **76**, 982 (1949). — [10] SEELIGER, R.: Phys. Z. **27**, 22 (1926). — [11] EMDE, W.: Z. techn. Phys. **15**, 601 (1934). — [12] ELENBAAS, W.: Physica, Haag **3**, 947 (1936). [13] ENGEL, A. V., u. M. STEENBECK: Elektrische Gasentladungen, Bd. II. 1932. — [14] SEELIGER, R., u. H. SCHMICK: Phys. Z. **28**, 605 (1927).

Bonn, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Untersuchung der Anregungszustände von Titan⁴⁸ mit Hilfe der γ - γ -Winkelkorrelation.

Von

PETER MEYER und SIEGFRIED SCHLIEDER.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 3. Februar 1953.)

Mit zwei Szintillationszählern und einem Koinzidenzkreis hohen Auflösungsvermögens wird an einem V⁴⁸-Präparat die Anzahl der γ - γ -Koinzidenzen in Abhängigkeit vom Winkel, den die Emissionsrichtungen der koinzidierenden γ -Quanten miteinander bilden, gemessen. Durch Vergleich mit einer analogen Messung am Na²² gelingt es, den störenden Einfluß der Positronvernichtungsstrahlung zu beseitigen und die Winkelkorrelation der γ - γ -Kaskade des Ti⁴⁸ zu erhalten. Diese Korrelation zeigt, daß der erste Anregungszustand des Ti⁴⁸ den Spin 2, der zweite den Spin 4 besitzt und beide Übergänge durch Quadrupolstrahlung vor sich gehen.

1. Einleitung.

Bei einer Reihe von β -Strahlern führt die β -Emission zu angeregten Zuständen des Folgekernes, die häufig nicht unmittelbar sondern über einen weiteren Zwischenzustand in den Grundzustand übergehen. Unter bestimmten Voraussetzungen besteht dann zwischen der Emissionsrichtung der beiden γ -Quanten eine Korrelation, d. h. die Emissionswahrscheinlichkeit für das zweite γ -Quant in ein Raumwinkelement $d\Omega$ hinein hängt von dem Winkel θ ab, den seine Richtung mit der Emissionsrichtung des ersten γ -Quanten bildet.

Nach den Arbeiten von HAMILTON¹, der als erster das Bestehen von γ - γ -Korrelationen voraussagte und diese für bestimmte einfache Fälle berechnete, sind in den letzten Jahren die meisten aus den Zerfallschemata bekannten γ - γ -Kaskaden untersucht² und durch die weiter entwickelte Theorie gedeutet worden. Trotzdem ist heute die Kenntnis der Konfigurationen von angeregten Kernniveaus noch sehr lückenhaft, und es ist erwünscht, auch an solchen Kaskaden Messungen auszuführen, die bisher wegen gewisser experimenteller Schwierigkeiten nicht untersucht wurden. So kann z. B. wie im hier zu besprechenden Fall eine beim Zerfall auftretende Positronvernichtungsstrahlung die γ - γ -Korrelation verändern oder überdecken.

Das Zerfallsschema des V⁴⁸ (Fig. 1) ist seit mehreren Jahren bekannt³ und hinsichtlich feinerer Züge Gegenstand neuerer Untersuchungen

¹ HAMILTON, D.: Phys. Rev. **58**, 122 (1940).

² Siehe z. B. BRADY u. M. DEUTSCH: Phys. Rev. **74**, 1541 (1948). — BEYSTER, J. R., u. M. L. WIEDENBECK: Phys. Rev. **79**, 392, 729 (1950).

³ GOOD, W. M., D. PEASLEE u. M. DEUTSCH: Phys. Rev. **69**, 313 (1946).

gewesen¹. In 58% der Zerfälle tritt Positronvernichtungsstrahlung auf, sonst K -Einfang. Die γ - γ -Kaskade des Ti^{48} -Kernes hat zwei γ -Quanten von 1,32 MeV bzw. 0,98 MeV.

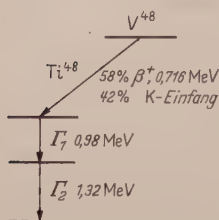


Fig. 1. Zerfallsschema des V^{48} .

2. Die Meßanordnung.

A. E. R. E. HARWELL lieferte uns das radioaktive V^{48} in einer größeren Menge Lösung, die hier auf wenige cm^3 eingengt wurde²; die Präparatstärke während der Messung betrug im Mittel 0,26 mC, eine Absoluteichung war in Harwell durchgeführt worden. Zur Kontrolle, der Reinheit des Präparates bestimmten wir die Halbwertszeit zu $16,4 \pm 0,3$ Tage (Fig. 2), in guter Übereinstimmung mit anderen Halbwertszeitmessungen³ an V^{48} .

Die Koinzidenzmessung wurde mit zwei Szintillationszählern durchgeführt. Als szintillierendes Medium diente Toluol mit Terphenylzusatz, das in halbkugelförmige, verspiegelte Glasgefäße eingefüllt war. Diese Gefäße wurden unmittelbar auf die halbdurchlässigen Photokathoden zweier Elektronenvervielfacher (E.M.I. Typ 5311) aufgesetzt. Die Drehvorrichtung, welche die Winkelein-

stellung Detektor 1—Präparat—

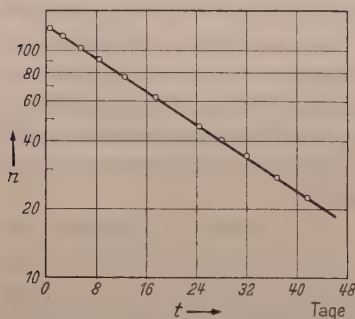


Fig. 2. Halbwertszeit des V^{48} -Präparates. Abszisse gibt Zeitdauer in Tagen, Ordinate gezählte Teilchenzahl in Zeiteinheit.

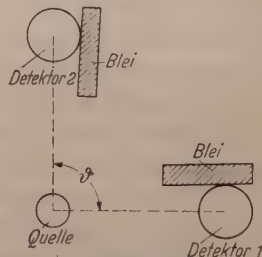


Fig. 3. Anordnung von Quelle, Detektoren und Blei.

Detektor 2 ermöglicht, befand sich in einem lichtdichten Kasten. Un erwünschte Streuung eines γ -Quanten aus dem einen Detektor in den anderen hinein, ein Vorgang, der zwei koinzidierende γ -Quanten vortäuscht, suchten wir durch geeignete Bleiabschirmungen zu vermeiden (Fig. 3). Die an der Anode der Vervielfacher erscheinenden Impulse wurden mit der „Shorted-line“-Technik gekürzt und einem Koinzidenz-

¹ Ticho, H. K., D. Green u. J. R. Richardson: Phys. Rev. **86**, 422 (1952).

² Herrn Dipl.-Chem. GATOW vom Institut für anorganische Chemie, Göttingen, sind wir für die Ausführung der Einengung zu großem Dank verpflichtet.

³ Wilkinson, G.: Phys. Rev. **75**, 1019 (1949).

kreis¹ zugeführt, der bei den verwendeten Versuchsbedingungen ein experimentell bestimmtes zeitliches Auflösungsvermögen von rund $8 \cdot 10^{-9}$ sec besaß. Ein gegengekoppelter R-C-Verstärker Modell 500² besorgte die Verstärkung der Koinzidenzimpulse, die in einem TRIGGER-Kreis abgeschnitten und normiert und nach Durchlaufen einer Endstufe von einem mechanischen Zählwerk gezählt wurden. Nachmessung der bekannten γ - γ -Winkelkorrelation des Co⁶⁰ zeigte das einwandfreie Arbeiten der Apparatur.

3. Durchführung der Messungen und Ergebnisse.

Wie man aus dem Zerfallsschema des V⁴⁸ erkennt, treten in 58% der Zerfälle vier γ -Quanten, nämlich zwei γ -Quanten der Vernichtungsstrahlung (0,51 MeV) und zwei Quanten der Kaskade, in 42% der Zerfälle nur die zwei Quanten der Kaskade auf. Die Lebensdauer des Positrons³ ist, wenn man von dem sehr selten auftretenden 3-Quantenzerfall abseht, klein gegen das Auflösungsvermögen der Koinzidenzapparatur. Das gleiche kann man für die Lebensdauer der beteiligten Anregungszustände des Ti⁴⁸ erwarten. Alle bei einem Zerfall emittierten γ -Quanten erscheinen deshalb praktisch gleichzeitig. Neben den durch das endliche Auflösungsvermögen der Apparatur bedingten zufälligen Koinzidenzen treten also die folgenden Kombinationen an wahren Koinzidenzen auf: (γ_1, γ_2) , (γ_1, I_1) , (γ_1, I_2) , (γ_2, I_1) , (γ_2, I_2) , (I_1, I_2) , wobei wir mit γ_1, γ_2 die beiden Vernichtungsquanten und mit I_1, I_2 das erste bzw. zweite γ -Quant der Kaskade bezeichnen wollen. Es interessieren uns nur die (I_1, I_2) -Koinzidenzen.

Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen wurde in der üblichen Weise dadurch gemessen, daß die Zuleitung von einem Vervielfacher zum Koinzidenzkreis so weit verlängert wurde, bis infolge der zeitlichen Verzögerung keine wahren Koinzidenzen mehr gezählt werden konnten.

Die Zahl derjenigen wahren Koinzidenzen, die nicht von der (I_1, I_2) -Kaskade herrühren, wurde durch Vergleichsmessung mit einem absolut geeichten Na²²-Präparat gewonnen⁴. Es handelt sich dabei erstens um die isotrop verteilten wahren Koinzidenzen (γ_1, I_1) , (γ_2, I_1) , (γ_1, I_2) , (γ_2, I_2) und zweitens um die aus Impulserhaltungsgründen nur bei einem Winkel von 180° auftretenden Koinzidenzen (γ_1, γ_2) . Obwohl die Abschneidespannung für die Koinzidenzimpulse möglichst hoch gewählt wurde, da dann die (I_1, I_2) -Koinzidenzen als energiereichste gegenüber

¹ SHRADER, E. F.: Rev. Sci. Instrum. **21**, 883 (1950).

² ELMORE, W. C., u. M. SANDS: Electronics, S. 167.

³ PIRENNE, J.: Arch. Sci. phys. nat. **29**, 257 (1947). — DEUTSCH, M.: Phys. Rev. **82**, 455 (1951).

⁴ Wir danken Fr. E. SCHMIDT vom Isotopenlaboratorium, Göttingen, für die Ausführung der Absoluteichung.

den anderen besonders bevorzugt werden, gelingt es nicht, die übrigen Koinzidenzen vollständig zu unterdrücken; ja selbst von den energieärmsten, den (γ_1, γ_2) -Koinzidenzen, wird noch ein kleiner Bruchteil gezählt. Aus dem in Fig. 4 wiedergegebenen Zerfallsschema des Na^{22} , das zu den Vergleichsmessungen benutzt wurde, sieht man, daß neben den beiden Vernichtungsquanten γ_1 und γ_2 noch ein Quant Γ von 1,35 MeV

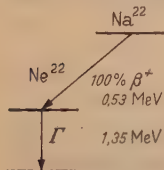


Fig. 4. Zerfallsschema des Na^{22} .

in Koinzidenz auftritt, das vom Übergang des angeregten Ne^{22} -Kernes in den Grundzustand herrührt¹. Damit ergeben sich bei Na^{22} ebenfalls die (γ_1, γ_2) -Koinzidenzen und es treten zusätzlich (γ_1, Γ) , (γ_2, Γ) -Koinzidenzen auf, die den (γ_1, Γ_2) , (γ_2, Γ_2) -Koinzidenzen bei V^{48} energetisch gleichwertig sind. Kennt man die Absolutstärken der beiden Präparate und sorgt dafür, daß die Eigenschaften der Apparatur während

beider Messungen konstant bleiben, dann gelingt es,

die (γ_1, γ_2) - und die (γ_1, Γ_2) , (γ_2, Γ_2) -Koinzidenzen exakt zu eliminieren und den Einfluß der (γ_1, Γ_1) , (γ_2, Γ_1) -Koinzidenzen, die energetisch eine Mittelstellung einnehmen, gut abzuschätzen.

Fig. 5 zeigt die Meßreihe für Na^{22} , wobei die Meßpunkte auf gleiche Präparatstärke und Meßdauer wie beim V^{48} umgerechnet sind; die zufälligen Koinzidenzen wurden abgezogen. Da beim Zerfall des V^{48} nur

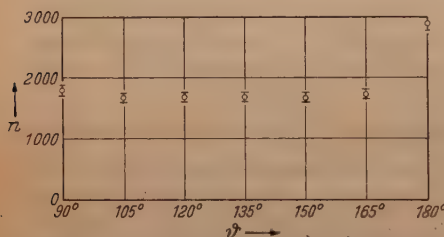


Fig. 5. Zahl der wahren Koinzidenzen bei Na^{22} in Abhängigkeit von θ . (Ungerechnet auf Präparatstärke und Meßzeit bei V^{48} .)

zu 58% Positronemission auftritt, muß zum Vergleich des Vernichtungsstrahlungsanteiles der Koinzidenzen, der bei 180° deutlich, bei 165° wegen des endlichen Winkelauflösungsvermögens noch andeutungsweise sichtbar ist, beim Na^{22} mit einem Faktor 0,58 multipliziert werden. Die (γ_1, Γ) , (γ_2, Γ) -Koinzidenzen sind für den isotropen Anteil verantwortlich.

Schätzt man die Ansprechwahrscheinlichkeit der Apparatur für die (γ_1, Γ_1) , (γ_2, Γ_1) -Koinzidenzen 0,6mal so groß wie für die (γ_1, Γ_2) , (γ_2, Γ_2) -Koinzidenzen und berücksichtigt, daß die Ansprechwahrscheinlichkeiten für die (γ_1, Γ) und (γ_1, Γ_2) gleich sind, so läßt sich der unerwünschte isotrope Anteil der Koinzidenzen berechnen.

In Fig. 6 ist die Gesamtheit der unerwünschten wahren Koinzidenzen mit \circ eingezeichnet. Die gleiche Figur gibt die Meßpunkte am V^{48} durch \bullet wieder. In den in Fig. 5–7 angegebenen Fehlergrenzen sind die mittlere statistische Schwankung der gezählten Ereignis-

¹ GOOD, W. M., D. PEASLEE u. M. DEUTSCH: Phys. Rev. **69**, 313 (1946).

Soeben erschien:

April 1953

Kosmische Strahlung

ZWEITE AUFLAGE

VORTRÄGE

gehalten im

Max Planck-Institut

für Physik,

Göttingen

von L. Biermann, P. Budini, J. Buschmann, M. Deutschmann, E. Freese, K. Gottstein, R. Hagedorn, W. Heisenberg, F. G. Houtermans, H. Jahn, G. Lüders, R. Lust, W. Macke, H. M. Mayer, P. Meyer, G. Molière, R. Oehme, K. Ott, W. Paul, F. Sauter, A. Schlüter, K. Symanzik, M. Teucher, C. F. v. Weizsäcker, K. Wirtz, B. Zumino

Herausgegeben von **Dr. Werner Heisenberg**

o. Professor für Physik und Direktor des Max Planck-Institutes für Physik in Göttingen

Mit 256 Abbildungen und einer Ausschlagtafel. VIII, 620 Seiten. 1953

Aus dem Vorwort zur zweiten Auflage: Ganzleinen DM 78,—

In den zehn Jahren, die seit dem Erscheinen der 1. Auflage verstrichen sind, haben die Kenntnisse von der kosmischen Strahlung eine außerordentliche Erweiterung und Vertiefung erfahren. Nach dem Ende des Krieges sind in jedem Jahr Hunderte von Arbeiten veröffentlicht worden, die über neue Erfahrungen oder neu entwickelte experimentelle Methoden berichten, oder die das theoretische Verständnis der Zusammenhänge erweitern. So ist es notwendig geworden, das vorliegende Buch praktisch neu zu schreiben, um der Fülle des hinzugekommenen Materials einigermaßen gerecht zu werden. Das Bild, das die 1. Auflage vom Gesamtgebiet der kosmischen Strahlung entworfen hat, mußte an vielen Stellen ergänzt und in einigen Punkten grundsätzlich geändert werden. Die wichtigsten Verbesserungen sind durch die Entdeckung der neuen Mesonenarten bedingt, die in der Genetik der kosmischen Strahlung eine entscheidende Rolle spielen. Ferner ist neu hinzugekommen das Kapitel I von der Entstehung der kosmischen Strahlung, für die es erst seit einigen Jahren im Zusammenhang mit anderen astrophysikalischen Erscheinungen eine plausible Erklärung gibt. Die Reihenfolge der übrigen Kapitel ist so gewählt worden, wie es den heutigen Vorstellungen von der Genetik der Strahlenarten entspricht. Das Schlußkapitel V schildert das Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten nach einer verallgemeinerten Kaskadentheorie. Ein Anhang enthält Ergänzungen, die teils theoretische oder mathematische Einzelfragen, teils experimentelle Methoden zum Gegenstand haben. Ebenso wie die 1. Auflage ist auch die 2. aus einem Kolloquium des Max Planck-Instituts für Physik (des früheren Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik) hervorgegangen. Die einzelnen Abschnitte entsprechen den Kolloquiumsvorträgen, die durch die ihnen folgenden Diskussionen ergänzt und verbessert wurden.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN - GÖTTINGEN - HEIDELBERG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Inhaltsverzeichnis

Einführung: Übersicht über den heutigen Stand der Kenntnisse von der kosmischen Strahlung. Von W. Heisenberg - Göttingen. Genetik der kosmischen Strahlung. Die Nukleonenkomponente und ihre Sekundärstrahlung. Die durchdringende Komponente. Die weiche Komponente.

Die Herkunft der kosmischen Strahlung.

Redaktion:
L. Biermann, Göttingen

Einfluß des Erdmagnetfeldes. Von R. Lüst - Göttingen. Bewegungsgleichung. Isotrope Strahlung. Solare Strahlung. Einfluß des solaren Magnetfeldes? — Empirische Daten über die Primärkomponente. Von M. Teucher - Bern. Energiespektrum. Massenspektrum. — Zeitliche Schwankungen. Von L. Biermann und A. Schlüter - Göttingen. Meteorologische Einflüsse. Periodische Schwankungen. 27-Tage-Variation. Plötzliche Anstiege. — Die Entstehung der Höhenstrahlung. Von L. Biermann - Göttingen. Allgemeines. Interstellare Magnetfelder. Beschleunigung in induzierten elektrischen Feldern. Fermis Nachbeschleunigungsmechanismus, die interstellare Ausbreitung der Höhenstrahlung. Die stellare Erzeugung der Höhenstrahlung.

Nukleonen und π -Mesonen.

Redaktion: W. Heisenberg und
K. Wirtz - Göttingen.

Die Nukleonenkomponente in der Atmosphäre. Von P. Budini - Triest und G. Molière - Rio de Janeiro. — „Sterne“ in photographischen Platten. Von M. Teucher - Bern. Allgemeines. Die Höhenabhängigkeit der „Sterne“. Energiereiche Zusammenstöße. Das Sterngrößendiagramm. Sterne hinter schwerem Material. — Durchdringende Schauer (Zählrohr- und Nebelkammermessungen). Von M. Deutschmann - Göttingen. Die Natur der Teilchen. Die Wechselwirkung der Teilchen. — Stöße in Ionisationskammern. Von P. Meyer - Göttingen. Untersuchungen an Kernstößen. Beobachtungen an Ionisationskammerstößen unter der Erdoberfläche und in großen Höhen. — Empirisches über Eigenschaften der π -Mesonen. Von F. G. Houtermans - Bern. Die Entdeckung des π -Mesons, allgemeine Eigenschaften. Künstliche Erzeugung der π -Mesonen. Masse und Ladung der π -Mesonen. Ladung der Mesonen. Lebensdauer der π -Mesonen. Spin der π -Mesonen und ungeladenen Mesonen. Absorption negativer Mesonen (σ -Sterne). Wirkungsquerschnitte für π -Mesonen beim Stoß mit Kernen. — Erzeugung von π -Mesonen in der Höhenstrahlung, durchdringende Schauer. Spektrum der π -Mesonen und ihre Rolle in der Höhenstrahlung. — π^0 -Mesonen und γ -Strahlung. Von R. Oehme - Göttingen. Theorie des π^0 -Zerfalls. Künstliche Erzeugung von π^0 -Mesonen. π^0 -Mesonen in der Höhenstrahlung. Zusammenfassung. — Theorie der Explosionsschauer. Von W. Heisenberg - Göttingen. Vielfacherzeugung als Folge starker Wechselwirkung. Die Stoßwellengleichung. Vergleich mit der Erfahrung. — Kaskaden im Atomkern. Von K. Symanzik - Göttingen. Vorstellungen zur Sternentstehung. Elementarprozesse. Kaskaden im Atomkern. — Kernverdampfungen in Photoplatten. Von K. Gottstein - Göttingen. Kernzertrümmerungen durch im Flug befindliche Teilchen. Von langsamen, negativen π -Mesonen hervorgerufene Kernreaktionen (σ -Sterne). — Theorie der Verdampfungsprozesse bei Kernexplosionen. Von R. Hagedorn und W. Macke - Göttingen. Überblick. Einige meßbare Größen in Photoplatten. Theorie des einzelnen Verdampfungsprozesses. Theorie der sukzessiven Verdampfung. Vergleich mit dem Experiment. — Neutronen in der Atmosphäre. Von E. Freese und P. Meyer - Göttingen. Die Höhenverteilung der Neutronen. Die

h bestelle hiermit:

.....Expl. **Heisenberg, Kosmische Strahlung.**
it 256 Abbildungen und einer Ausschlagtafel. VIII, 620 Seiten. 1953. Ganzleinen DM 78.—

erner:

.....

.....

(Springer-Verlag / Berlin · Göttingen · Heidelberg)

ame (möglichst Stempel):

nd Unterschrift

.....

enaue Adresse:

..... Datum:

BUCHERZETTEL

An die Buchhandlung



Neutronenproduktion in der Atmosphäre. — Schwere instabile Teilchen. Von M. Deutschmann und P. Meyer-Göttingen. Die V-Teilchen. Die Teilchen α , ζ , χ .

μ -Mesonen.

Redaktion: K. Wirtz-Göttingen.

Historisches. Ältere Untersuchungen. — Masse des μ -Mesons. — Zerfall und Einfang der μ -Mesonen. Von K. Wirtz-Göttingen. β -Spektrum. Zerfallszeit und Einfang ruhender μ -Mesonen. — Theorie des μ -e-Zerfalls und des μ -Einfangs. Von G. Lüders-Göttingen und B. Zumino-New York. Übersicht über die Prozesse. Abbremsung und elektrostatischer Einfang. Phänomenologische Behandlung des Kerneinfangs. Quantentheorie des Kerneinfangs. Zerfall der μ -Mesonen in Elektronen. Ergänzungen. — Kernstöße schneller μ -Mesonen. Von H. Jahn-Göttingen. Experimente: Sternhäufigkeit, Gang mit der Tiefe. Weitere Experimente zur Erzeugung durchdringender Teilchen unter Grund. Erzeugung von Neutronen unter Grund. Zählrohrexperimente auf Seehöhe. WILSON-Kammerexperimente auf Seehöhe. — Theorie: Zur Definition des Wirkungsquerschnittes. TROMNO-WHEELER-Kopplung. Elektromagnetische Deutung. — μ -Mesonen in der Atmosphäre. Von K. Wirtz-Göttingen. Problem. Empirische Gesamtintensitäten. Empirische Spektren. Höhenabhängigkeit energiearmer μ -Mesonen nach SANDS. Das Quellspektrum der μ -Mesonen nach SANDS. Positiver Überschuß. — Kosmische Strahlung unter Grund. Von J. Buschmann-Göttingen. Historischer Überblick. Theoretische Vorüberlegungen. Messungen der Tiefenabhängigkeit der Gesamt- und Vertikalintensität. Kritik und Vergleich von Theorie und Experiment. Die Zenithwinkelabhängigkeit der gerichteten Mesonenintensität als Funktion der Reichweite. Absorptionsmessungen. Die weiche Sekundärstrahlung. Beziehungen zu gemischten Luftschauern.

Elektronen-Lichtquantenkomponente.

Redaktion: P. Budini und G. Molière-Rio de Janeiro.

Überblick über die Elektronen-Photonenkomponente. Von P. Budini-Triest und K. Ott-Göttingen. Die Einzelprozesse der Elektronen und Lichtquanten. Von K. Ott-Göttingen. Bremsstrahlung und Paarerzeugung. Ionisationsbremsung. COMPTON-Effekt. Direkte Paarerzeugung durch Elektronen. Die mittleren Winkel bei Paarerzeugung und Bremsstrahlung. Die genauere Form der Wirkungsquerschnitte für Bremsstrahlung und Paarerzeugung. Strahlungslänge und kritische Energie. — Ergebnisse der Kaskadentheorie. Von K. Ott-Göttingen. Qualitativer Überblick. Historische Übersicht. Die Elektronen in einer Kaskade. Die Photonen in einer Kaskade. Schwankungen (Fluctuations). — Empirisches über Elektronen und Photonen. Von M. Deutschmann-Göttingen. Elektronen und Photonen als Komponente der kosmischen Strahlung. Experimentelle Prüfung der Wirkungsquerschnitte für Bremsstrahlung und Paarbildung. — Direkte Paarerzeugung durch Elektronen. Von K. Gottstein-Göttingen.

Das Zusammenspiel der Komponenten.

Redaktion: P. Budini-Triest und G. Molière-Rio de Janeiro.

Qualitativer Überblick. Von P. Budini und G. Molière. Theorie der Nukleonenkaskade. Von P. Budini und G. Molière. Die Erzeugungsspektren beim Kernstoß. Theoretische Gesichtspunkte zur Wahl der Parameter α und γ . Allgemeine Methoden betreffend die Umwandlung der Komponenten ineinander. Die Kaskade der „N-Teilchen“. — Die Entwicklung der Nukleonen-Mesonenkomponente in der Atmosphäre. Von P. Budini-Triest und G. Molière-Rio de Janeiro. Das Primärspektrum. Die Nukleonenkomponente als das „Skelett“ der kosmischen Strahlung. Die Nukleonenkomponente mittlerer Energie. Die

Nukleonenkaskade im Bereich kleiner Energie. Die Beteiligung der π -Mesonen an der N-Komponente. Das Quellspektrum der μ -Mesonen bei mittlerer und kleinerer Energie. Das μ -Quellspektrum bei höherer Energie. Diffusion eines durch Ionisationsbremsung, Zerfall und Stoß absorbierten Teilchenstroms mit vorgegebener Quellverteilung. Das Spektrum der π -Mesonen. Die Winkelverteilung der μ -Mesonen. Der Positivüberschuß der μ -Mesonen. Der geomagnetische Breiteneffekt. — Allgemeine Theorie der Elektronen-Photonenkaskade. Von G. Molière-Rio de Janeiro und K. Ott-Göttingen. Kaskade mit zwei Teilchenarten. Berücksichtigung der Ionisationsbremsung. — Die Entwicklung der Elektronen-Photonenkomponente in der Luft. Von P. Budini-Triest. Die von Kernreaktionen stammende Komponente. — Die von μ -Mesonen erzeugte Komponente. — Experimentelles über große Luftschauer. Von M. Deutschmann-Göttingen. Die Höhenabhängigkeit Das Dichtespektrum. Die Struktur der Luftschauer. Die Natur der Teilchen im Luftschauer. Enge Luftschauer. — Eindimensionale Theorie der großen Luftschauer. Von P. Budini-Triest und G. Molière-Rio de Janeiro. Nukleonenkomponente. Die μ -Mesonenkomponente. Die Elektronenkomponente. Zusammenhang zwischen Dichtespektrum und Primärspektrum. — Winkel- und räumliche Verteilung der Elektronenkomponente der großen Luftschauer. Von G. Molière-Rio de Janeiro. Frühere Rechnungen. Die mittleren Ablenkungsquadrate. Die Verteilungsfunktionen $f(E, \theta)$ und $f(E, r)$. Die Verteilungsfunktionen $q(\theta)$ und $q(r)$.

Anhang.

Die theoretischen Grundlagen für Streuung und Bremsung geladener Teilchen. Von F. Sauter-Köln. Der elastische Stoß zwischen zwei Teilchen. Der Stoß eines geladenen Teilchens gegen ein isoliertes Atom. Die FERMI-Korrektur für dichte bremsende Medien. Verschiedene Probleme um den Energieverlust geladener Teilchen in der Materie. Probleme um die Vielfachstreuung. — Streuung und Bremsung energiereicher Elektronen. Von W. Paul-Göttingen. Elastische Streuprozesse. Energieverluste, Ionisation und Reichweite. — Die Durchführung und Auswertung von Messungen in kernphotographischen Emulsionen. Von K. Gottstein-Göttingen. Die in der Photoplatte meßbaren Größen. Kurze Übersicht über einige theoretische Grundlagen. Empirische Beziehungen zum Zusammenhang zwischen den meßbaren Größen und Ladung, Masse und Geschwindigkeit — bzw. Energie und Impuls — der geladenen Teilchen. Meßmethoden. — Ergänzungen zur Theorie der Elektronen-Photonenkaskade und der großen Luftschauer. Mathematische Ergänzungen zur Theorie der Elektronen-Photonenkaskade. Von K. Ott-Göttingen. Zur Theorie der räumlichen und Winkelverteilung in großen Luftschauern. Von G. Molière-Rio de Janeiro. — Klassische Feldtheorie der Mesonen. Von C. F. v. Weizsäcker-Göttingen. Vorgeschichte. Allgemeine Theorie freier Felder. Skalare Theorie. Vektorielle Theorie. Allgemeine Theorie der Wechselwirkung. — Quantisierte Feldtheorie der Mesonen. Von R. Oehme-Göttingen. Parität als Erhaltungsgröße. Anwendungen der Erhaltungssätze. Die Streumatrix. Graphen. Allgemeinere Anwendungen der Graphen. — Formeln, Tabellen und Kurven. Praktisch-wichtige Formeln aus der Relativitätskinematik. Von K. Symanzik-Göttingen. Die Groß-Transformation. Von R. Hagedorn-Göttingen. Graphische Darstellung der Reichweite, des Energieverlustes und der Streuung von Protonen und Mesonen. Von H. M. Mayer-Göttingen. Geomagnetische Weltkarte. Normalatmosphäre. Daten der Elementarteilchen. Universelle Konstanten. Von G. Lüders-Göttingen.

Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen.

Literatur- und Sachverzeichnis.

nisse und die zeitliche Schwankung der Ansprechwahrscheinlichkeit der Apparatur berücksichtigt.

Die Fig. 7 zeigt schließlich die Winkelkorrelation am Ti⁴⁸ in der Form $W(\vartheta)/W(\pi/2)$, die man durch Subtraktion der beiden Meßreihen der Fig. 6 und Normierung auf 1 bei $\pi/2$ erhält. Man erkennt, daß ein Fehler in der Abschätzung der Ansprechwahrscheinlichkeit für die (γ_1, I_1) und (γ_2, I_1) , selbst wenn er 20% betragen sollte, die Anisotropie der Korrelation noch nicht um 1% ändert. Zum Vergleich ist die theoretisch berechnete Korrelation für die Übergänge

$$I_A = 4 \xrightarrow{\text{Quadr}} I_B = 2 \xrightarrow{\text{Quadr}} I_C = 0$$

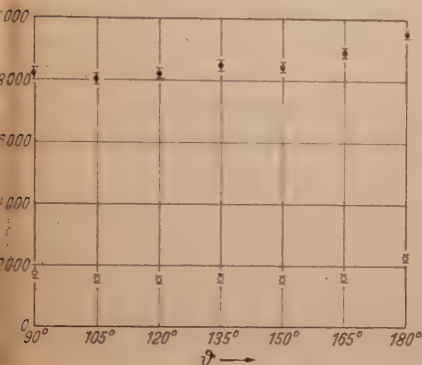


Fig. 6.

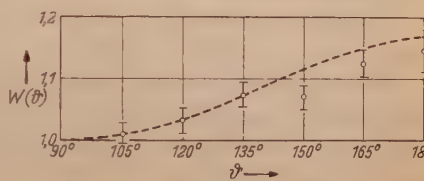


Fig. 7.

Fig. 6. Zahl der wahren Koinzidenzen bei V⁴⁸ (●) und bei Na²² (○). Die Meßpunkte des Na²² sind wegen des anderen Zerfallsschemas des V⁴⁸ korrigiert und stellen so die unerwünschten Koinzidenzen bei V⁴⁸ dar.

Fig. 7. Gemessene Korrelation $W(\vartheta)$ (○) und theoretisch berechnete Kurve für

$$I_A = 4 \xrightarrow{\text{Quadr}} I_B = 2 \xrightarrow{\text{Quadr}} I_C = 0.$$

gestrichelt eingezeichnet, wobei I_A , I_B und I_C die Gesamtdrehimpulse der drei an der Kaskade beteiligten Niveaus bedeuten. Nach der Theorie von HAMILTON hat sie den Verlauf

$$W(\vartheta) = W\left(\frac{\pi}{2}\right) \left(1 + \frac{1}{8} \cos^2 \vartheta + \frac{1}{24} \cos^4 \vartheta\right).$$

Die Meßpunkte passen sich der Kurve gut an, so daß man das obige Schema für den Zerfall annehmen muß.

4. Diskussion.

Aus den durch die Messung erhaltenen Werten für die Drehimpulse der angeregten Zustände von Ti⁴⁸ lassen sich, wenn man die Ergebnisse von anderen Arbeiten berücksichtigt, die folgenden Schlüsse ziehen. Zunächst zeigt sich, daß Ti⁴⁸ die von GOLDHABER und SUNYAR¹ angegebene Regel bestätigt, nach der der erste angeregte Zustand von Kernen mit gerader Neutronenzahl und gerader Protonenzahl (*g-g*-Kerne) einen Spin von 2 besitzt.

¹ GOLDHABER, M., u. A. W. SUNYAR: Phys. Rev. **83**, 906 (1951).

Mit $\log f \cdot t$ gleich $6,2^1$ muß man den β^+ -Übergang $V^{48} \rightarrow Ti^{48}$ als erlaubt ansehen², d.h. es ist $\Delta I = 0$ oder ± 1 . Damit ergibt sich für den Grundzustand des V^{48} ein Spin von 5, 4 oder 3. Nimmt man zwei elektrische Quadrupolübergänge für die Kaskade an, dann hätten die beiden Anregungszustände des Ti^{48} gleiche Parität. Für diesen Fall kann man $I = 3$ für den Grundzustand von V^{48} ausschließen, da ein β -Übergang zum ersten Anregungszustand von Ti^{48} nicht beobachtet wird. Liegt dagegen zwischen dem ersten und zweiten angeregten Niveau ein magnetischer Quadrupolübergang und damit Paritätswechsel vor, so könnte das Fehlen des β -Überganges zum ersten Anregungszustand durch die Auswahlregeln hinsichtlich der Parität bedingt sein; dann läßt sich $I = 3$ für V^{48} nicht ausschließen, doch ist dieser Fall aus theoretischen Gründen wie nach der Erfahrung an anderen g - g -Kernen sehr unwahrscheinlich.

Wir folgern daher für den Grundzustand des V^{48} einen Gesamtdrehimpuls $I = 5, 4$ oder 3 , wobei der letzte Wert wenig wahrscheinlich ist.

Während der Durchführung dieser Messung erschien eine Arbeit von JASTRAM und WHITTLE³ über den gleichen Gegenstand⁴. Die Verfasser ziehen aus ihren Messungen hinsichtlich der beiden angeregten Zustände des Ti^{48} dieselben Schlüsse wie wir.

Göttingen, Max Planck-Institut für Physik.

¹ NORDHEIM, L. W.: Rev. Mod. Phys. **23**, 322 (1951).

² FEENBURG, E., u. G. TRIGG: Rev. Mod. Phys. **22**, 406 (1950).

³ JASTRAM, P. S., u. C. E. WHITTLE: Phys. Rev. **87**, 1133 (1952).

⁴ Anmerkung bei der Korrektur: Siehe auch ROGGENKAMP, P. L., C. H. PRUETT u. R. G. WILKINSON: Phys. Rev. **88**, 1262 (1952).

Sorptionseigenschaften dünner Nickelschichten.

Von
WERNER SCHEUBLE.

Mit 14 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. Februar 1953.)

A. Einleitung.

Sorptionsmessungen geben dann einwandfreie Ergebnisse, wenn die Stoffe, deren Gasaufnahme untersucht werden soll, zuvor vollkommen entgast sind und eine definierte Oberfläche besitzen. Dampf man den betreffenden Stoff im Hochvakuum auf die Innenseite eines Glaskolbens auf, so sind diese Forderungen erfüllt. Den Kolben, der die aufgedampfte Schicht enthält, braucht man dann nur mit einem Behälter zu verbinden, in dem sich das zu untersuchende Gas befindet. Dieses verteilt sich auf die ganze Anordnung und reagiert mit der Schicht. Aus Druckmessungen kann man Rückschlüsse auf das Verhalten des Systems Gas—Schicht ziehen.

Es ist wichtig, unter extrem reinen Bedingungen zu arbeiten, d.h. eine Anordnung zu verwenden, die frei ist von Fettdämpfen. Das Manometer, das den Druck anzeigt, soll nach Möglichkeit keine Gase adsorbieren. Da die Oberfläche einer Schicht relativ klein ist, darf das Volum der ganzen Anordnung nicht zu groß werden, weil sonst geringe Sorptionseffekte keine gut meßbaren Druckänderungen ergeben. Als Druckmeßgerät kam deshalb nur das Quarzfadenmanometer in Frage.

B. Apparatur und Experimentelles.

Fig. 1 zeigt die verwendete Apparatur. Das Quarzfadenmanometer war mit dem Aufdampfkolben und dem Gasbehälter verbunden. Die ganze Anordnung wurde mit einer Glasleitung über eine Kühlfalle an die Diffusionspumpe angeschlossen.

Vor jeder Messung wurde die Apparatur bei Hochvakuum 2 Std im elektrischen Ofen auf etwa 200° C erhitzt und der Nickeldraht durch Stromzufuhr bei schwacher Rotglut entgast. Nach der Abkühlung wurde — ebenfalls im Hochvakuum — die Nickelschicht aufgedampft. Dabei befand sich der Aufdampfkolben entweder in einem Temperaturbad, oder er blieb auf Zimmertemperatur. Im letzteren Fall war die Erwärmung des Kolbens während des Aufdampfens gering und deshalb zu vernachlässigen. Die Apparatur wurde, nachdem sich die Schicht

gebildet hatte, bei Hochvakuum abgeschmolzen. Der durch das Abschmelzen verursachte Druckanstieg war nicht von Bedeutung. Er konnte mit dem Quarzfadenmanometer gemessen werden.

Nach diesen Vorbereitungen begann die Messung damit, daß die Feder des Gasbehälters mit der Kugel (6) zertrümmert wurde, und so das Gas in die Apparatur strömte. Der Druck, der sich ohne Adsorption eingestellt hätte, konnte aus den bekannten Volumina und dem Fülldruck des Gasbehälters berechnet werden. Aus dem gemessenen Druck

wurde die Adsorption ermittelt. Leereffektmessungen ohne Nickelschicht ergaben die von der Apparatur adsorbierte Gasmenge.

Bei sämtlichen Messungen blieben das Quarzfadenmanometer und der Gasbehälter auf Zimmertemperatur. Für Untersuchungen der Sorption als Funktion der Temperatur wurde der Aufdampfkolben in ein Temperaturbad gebracht. Bei solchen Messungen, bei denen der Aufdampfkolben eine von Zimmertemperatur verschiedene Temperatur hatte, wurde der Druck auf Zimmertemperatur umgerechnet; denn bei niedrigen Drucken, wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle von der Größenordnung der Gefäßdimensionen ist, sind die Drucke in zwei miteinander verbundenen Räumen, die verschiedene Temperaturen besitzen, nicht mehr einander gleich.

Bei der Umrechnung des Druckes wurde nach folgendem Schema verfahren: gegeben sind zwei Volumina, die durch ein Rohr miteinander verbunden sind. Volumen V_1 mit der absoluten Temperatur T_1 (Zimmertemperatur) und dem Druck p_1 stelle das Quarzfadenmanometer und den Gasbehälter dar, Volumen V_2 mit der Temperatur T_2 und dem Druck p_2 sei der Aufdampfkolben. Die Anzahl der Moleküle in einem Volum V ist gegeben durch

$$N = \frac{p \cdot V}{k \cdot T} \quad (1)$$

In der Apparatur sind also

$$N = \frac{p_1 V_1}{k T_1} + \frac{p_2 V_2}{k T_2}$$

Moleküle. Wir setzen

$$\frac{p_1 V_1}{k T_1} + \frac{p_2 V_2}{k T_2} = \frac{p V}{k T_1},$$

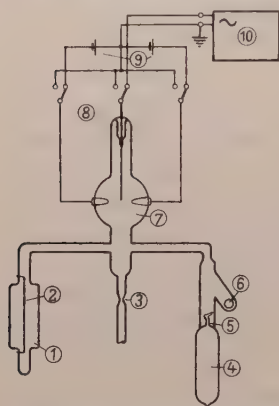


Fig. 1. Schema der Apparatur. 1 Aufdampfkolben mit Pt-Einschmelzungen; 2 Ni-Draht; 3 Abschmelzstelle; 4 Gasbehälter; 5 Glasfeder; 6 Metallkugel in Glas eingeschmolzen; 7 Quarzfadenmanometer; 8 dreipoliger Umschalter; 9 Anodenbatterie; 10 RC-Generator.

wo $V = V_1 + V_2$. Es folgt

$$p = \frac{1}{V} \left[p_1 V_1 + p_2 V_2 \frac{T_1}{T_2} \right] \quad (2)$$

Dies ist aber der auf Zimmertemperatur umgerechnete Druck. Der Druck p_1 wurde mit dem Quarzfadenmanometer gemessen, p_2 ergibt sich für den Fall, daß die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle mindestens 5mal so groß ist als der Durchmesser des Verbindungsrohres vom Aufdampfkolben zum Quarzfadenmanometer aus dem KNUDSENSchen Gesetz

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad (3)$$

Dieses ist aber bei den verwendeten Drucken noch nicht gültig. Deshalb wurde mit zwei McLEODschen Manometern die Druckverteilung in einer Röhre gemessen, die einen Temperatursprung aufwies. Die Röhre hatte denselben Durchmesser wie das Verbindungsrohr vom Aufdampfkolben zum Quarzfadenmanometer. Aus diesen Messungen konnte bei bekanntem Druck p_1 für die in Frage kommende Temperaturdifferenz der Druck p_2 bestimmt werden.

Im einzelnen ist zu der Apparatur noch folgendes zu sagen: da ein Quarzfaden bei mechanischer Anregung meist nicht in einer Ebene schwingt, wird die Bestimmung der Halbwertszeit ungenau. Es wurde deshalb nicht das übliche Quarzfadenmanometer verwendet, sondern eine Anordnung gewählt, durch die der Quarzfaden elektrisch zum Schwingen in einer wohldefinierten Ebene angeregt werden konnte. Das Manometer erhielt zu diesem Zweck zwei Platinelektroden, an die eine Gleichspannung (Hilfsfeld) angelegt wurde. Der Quarzfaden war platinisiert und am oberen Ende in ein Platinröhrchen eingeklemmt. (Die Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff an Platin ist nach gesondert durchgeführten Messungen zu vernachlässigen.) Ein RC-Generator lieferte die zur Anregung erforderliche Wechselspannung, deren Frequenz auf die Eigenfrequenz des Fadens abgestimmt war. Zur Messung der Halbwertszeit wurden die Elektroden und der Quarzfaden über einen dreipoligen Umschalter auf gleiches Potential gebracht.

Der Gasbehälter, der die zu untersuchenden Gase aufnahm, wurde vor der Füllung evakuiert und bei 350°C entgast. Die Apparatur einschließlich des gefüllten Gasbehälters wurde, wie bereits erwähnt, nur bei einer Temperatur von 200°C entgast, um eine nochmalige Gasabgabe des Gasbehälters und damit eine Verunreinigung des Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs zu verhindern. Die zur Zertrümmerung der Glasfeder verwendete Kugel war in Glas eingeschmolzen, um zusätzliche Adsorptionseffekte zu vermeiden.

Sauerstoff wurde aus Kaliumchlorat hergestellt. Wasserstoff wurde den handelsüblichen Stahlflaschen entnommen und zur Entfernung etwa vorhandenen Sauerstoffs über glühende Kupferspäne geleitet. Der Reinheitsgrad des Wasserstoffs beträgt nach Angaben der Lieferfirma 99,8 bis 99,9%.

Der Aufdampfkolben enthielt zwei Platinösen zur Halterung eines 0,2 mm dicken Nickeldrahtes (Nickelgehalt $> 99,5\%$), der durch Stromzuführung auf 1200°C erhitzt werden konnte. Bei dieser Temperatur bildete sich die Nickelschicht etwa in einer Stunde. Die Dicke der Schicht wurde durch Wägung des Nickeldrahtes vor und nach dem Auf-

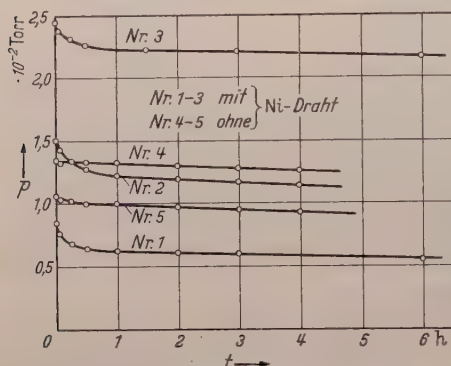


Fig. 2. Leereffekt Nickel—Sauerstoff.

liche Messungen auf ein Gesamtvolum der Apparatur von 200 cm^3 umgerechnet werden. Dieses Verfahren wurde bei allen Sauerstoffmessungen durchgeführt. Es lieferte eine bessere Vergleichsmöglichkeit, da die Größe des Volumens von Versuch zu Versuch etwas variierte. In diesem Abschnitt C wird die adsorbierte Menge in Druckeinheiten angegeben und die Druckabnahme durch die Adsorption auf ein Volum von 200 cm^3 bezogen.

Die sofort adsorbierte Menge entsprach im Mittel bei den Leereffektmessungen 1 bis 3 einem Druckabfall von $2,8 \cdot 10^{-3}$ Torr, bei den Messungen 4 und 5 einem Druckabfall von $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Für die Messungen 1 bis 3 enthielt der Aufdampfkolben einen Nickeldraht. Der Vergleich mit den Kurven 4 und 5 sowie den angegebenen Werten für die sofortige Adsorption zeigt, daß der Hauptteil der Sauerstoffaufnahme auf den Nickeldraht entfällt. Die Druckwerte für die Zeit Null wurden extrapoliert. Dies gilt für sämtliche Messungen. Aus dem ohne Adsorption errechneten und dem aus den Kurven extrapolierten Druck für die Zeit Null wurde die momentan adsorbierte Sauerstoffmenge bestimmt.

2. Messungen an bei Zimmertemperatur aufgedampften Schichten. Der Sorptionsvorgang an Nickelschichten zerfällt in zwei Prozesse:

dampfen ermittelt und variierte zwischen 500 und 800 Å , was einer aufgedampften Menge von 2,3 bis $3,7\text{ mp}$ Nickel entspricht. Die Schichtoberfläche war 53 cm^2 groß.

C. Nickel—Sauerstoff.

1. Leereffekt. Fig. 2 zeigt den Druckverlauf als Funktion der Zeit für verschiedene Anfangsdrücke. Da die Druckabnahme unabhängig vom Anfangsdruck ist, konnten sämtliche

- a) Momentane Bedeckung des Nickels mit einer Sauerstoffschicht,
 b) allmähliche Sauerstoffaufnahme durch das Metall.

2a. *Momentane Bedeckung mit Sauerstoff.* Die sofort adsorbierte Sauerstoffmenge entsprach einer Druckabnahme von etwa $7,5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Versteht man unter der scheinbaren Oberfläche der Schicht die, die man aus den geometrischen Abmessungen des Aufdampfkolbens ermittelt, so reicht diese Sauerstoffmenge aus, um die Schicht 9,5mal zu bedecken, wenn man annimmt, daß die Nickelatome die scheinbare Oberfläche in dichtester Kugelpackung erfüllen und pro Nickelatom der Oberfläche ein Sauerstoffatom adsorbiert wird. Es ist aber bekannt, daß die wahre Oberfläche einer Schicht infolge des molekularen Oberflächengebirges größer ist als die scheinbare. Deshalb scheint die Annahme berechtigt, daß die momentane Bedeckung der Nickelschicht mit Sauerstoff monatomar ist; die wahre Oberfläche ist damit 9,5mal größer als die scheinbare.

Daß es sich wirklich um eine monatomare Bedeckung handelt, folgt aus den Untersuchungen von BOWDEN und RIDEAL [1]. Das Prinzip ist kurz folgendes: Auf der zu untersuchenden Metalloberfläche, die als Elektrode dient, werden auf elektrolytischem Wege aus einer verdünnten Säurelösung solange Wasserstoffatome niedergeschlagen, bis sie die Metalloberfläche in einatomiger Schicht erfüllen. Durch die Wasserstoffbedeckung wird die Elektrode polarisiert und die Polarisationsspannung gegen eine weitere Elektrode gemessen. Die Polarisationsspannung Φ_r wächst zu Beginn der Elektrolyse linear mit der Zahl der abgeschiedenen Wasserstoffionen. Φ_r ist gegeben durch

$$\Phi_r = \frac{K}{F} \cdot q + \text{const.} \quad (4)$$

Dabei ist F die gesuchte wahre Oberfläche der Metallelektrode und K eine Konstante, die für alle Metalle annähernd gleich ist. q ist die abgeschiedene Elektrizitätsmenge. Trägt man Φ_r gegen q auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung die gesuchte wahre Oberfläche F resultiert. BOWDEN und RIDEAL setzten für flüssiges Hg die wahre Oberfläche gleich der scheinbaren und bestimmten damit die Konstante K . Sie fanden dann, daß bei flüssigem Ga ebenfalls die scheinbare Oberfläche gleich der wahren ist. Das Verhältnis von wahrer zu scheinbarer Oberfläche bezeichnet man als Rauigkeitskoeffizienten. Für gewalztes Nickelblech wurde nach dieser Methode der Wert 3,5 bis 5,8 angegeben. Eigene Messungen nach der Adsorptionsmethode (momentane Bedeckung mit Sauerstoff) lieferten für gewalztes Nickel den Rauigkeitskoeffizienten 4. Damit ist gezeigt, daß es sich auch bei den aufgedampften Nickelschichten um eine monatomare Bedeckung handelt.

Die momentan adsorbierte Sauerstoffmenge war bei einer Dicke der aufgedampften Nickelschichten von 150 bis 800 Å unabhängig von der Schichtdicke. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß die momentane Adsorption nur an der Oberfläche erfolgt und steht im Gegensatz zu den Messungen von BEECK, SMITH und WHEELER [2], die bei erheblich dickeren Nickelschichten eine direkte Proportionalität zwischen Schichtdicke und adsorbierter Sauerstoffmenge fanden.

2b. *Allmähliche Sauerstoffaufnahme.* Die allmähliche Sauerstoffaufnahme durch das Nickel geht aus der Fig. 3 hervor. Für vier verschiedene Messungen wurde der Druckverlauf in der Apparatur als Funktion der Zeit dargestellt. Aus diesen Kurven wurde die von

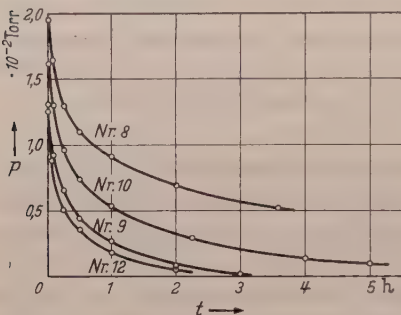


Fig. 3. Druck-Zeit-Kurven für bei Zimmertemperatur aufgedampfte Schichten.

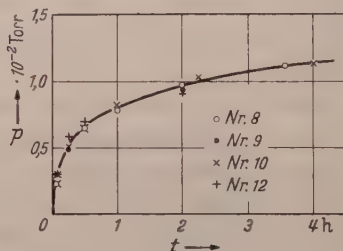


Fig. 4. Von der Schicht als Funktion der Zeit aufgenommener Sauerstoff.

der Nickelschicht zeitlich aufgenommene Sauerstoffmenge in Druckeinheiten berechnet. Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Zieht man durch die Punkte einer Messung eine Kurve, so fallen die Punkte der übrigen Messungen ebenfalls mit dieser Kurve zusammen, d.h. aber: unabhängig vom Anfangsdruck in der Apparatur wurde von der Nickelschicht stets dieselbe Sauerstoffmenge aufgenommen. Der Sorptionsmechanismus muß also folgender sein: zunächst wird das Nickel mit einer monatomaren Sauerstoffschicht bedeckt. Aus dieser treten die Sauerstoffatome in das Metallinnere. Durch diesen Vorgang an der Oberfläche freiwerdende Stellen werden aus dem Gasraum wieder mit Sauerstoff aufgefüllt.

Daß dies richtig ist, zeigte eine Messung, deren Ergebnis in Fig. 5 dargestellt ist. Es wurden zwei Gasbehälter verwendet und die Gasmenge des ersten so bemessen, daß der Sauerstoff nach 3 Std aufgebraucht war. $9\frac{1}{2}$ Std nach dem Einlaß der ersten Gasmenge wurde die Feder des zweiten Gasbehälters zerstört. Die Kurve für den Druckverlauf war diesmal viel flacher. Außerdem wurde sofort eine Menge Sauerstoff adsorbiert, die etwa dem entsprach, was in der Zwischenzeit in die Nickelschicht eingedrungen war.

Durch drei Messungen, die in Fig. 6 dargestellt sind, konnte gezeigt werden, daß die momentane Bedeckung mit Sauerstoff eine geringe

Aktivierungsenergie erfordert und daß der zeitabhängige Sorptionsvorgang eingefroren werden kann. Zuvor weisen wir darauf hin, daß jede in der Fig. 6 dargestellte Druckänderung eine Sorption anzeigt und nicht auf Temperaturänderungen beruht, da sämtliche Drucke auf Zimmertemperatur umgerechnet wurden.

Bei der 21. Messung wurde der Aufdampfkolben mit der Schicht in flüssige Luft gebracht und dann die Feder des Gasbehälters zerstört. Der Druck nahm als Funktion der Zeit ab. Wurde die flüssige Luft entfernt, so fiel der Druck momentan, um anschließend den normalen Verlauf der Fig. 3 aufzuweisen. Die 23. Messung wurde folgendermaßen durchgeführt. Der Sauerstoff strömte bei Zimmertemperatur in

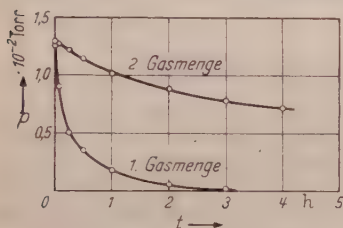


Fig. 5. Messung mit zwei Gasbehältern.

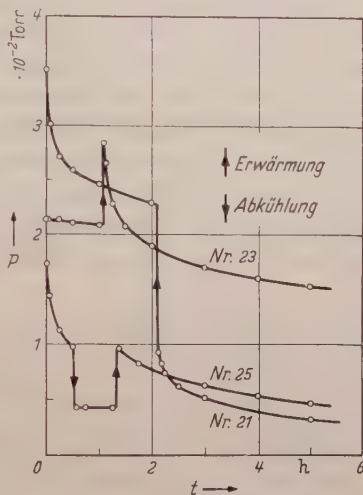


Fig. 6. Verlauf der zeitlichen Sorption bei Temperaturänderungen.

die Apparatur. Gleich nach dem Gaseinlaß wurde der Aufdampfkolben auf -190°C abgekühlt. Der Druck blieb fast konstant und stieg nach der Erwärmung momentan. Die darauf folgende Sorption verlief normal. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wird also der zeitabhängige Sorptionsvorgang eingefroren. Dies geht besonders deutlich aus der 25. Messung hervor. Sauerstoffeinlaß und anfängliche Messung erfolgten bei Zimmertemperatur. Nach einer halben Stunde wurde die Nickelschicht in flüssige Luft gebracht. Der Druck fiel ab und blieb wieder annähernd konstant. Das Abfallen des Druckes zeigt eine zusätzliche physikalische Adsorption an, deren Hauptmerkmal völlige Reversibilität ist, die sich darin äußerte, daß der Druck nach der Erwärmung auf den alten Wert vor der Erwärmung anstieg. Ohne physikalische Adsorption müßte auch in der graphischen Darstellung der 23. Messung das geradlinige Stück durch den höchsten Punkt der Kurve gehen. Da bei der 21. Messung der Aufdampfkolben bis zur Erwärmung in flüssiger Luft stand, stellen die Meßpunkte bis zur Erwärmung den Druckverlauf dar, der sich aus der irreversiblen Bedeckung der Schichtoberfläche und einer

zusätzlichen physikalischen Adsorption ergibt. Die Druck—Zeit—Kurve bis zur Erwärmung müßte also dann, wenn man nur den irreversiblen Vorgang darstellen wollte, nach höheren Drucken verschoben werden.

Nach diesen Überlegungen deuten wir an Hand der besprochenen Ergebnisse die 21. Messung. Der zeitliche Druckverlauf nach dem Gas-einlaß kann nicht mit der zeitabhängigen Sorption identisch sein, da diese einfriert. Man muß annehmen, daß die momentane Bedeckung mit Sauerstoff eine kleine Aktivierungsenergie erfordert, die sich so bemerkbar macht, daß der Vorgang, der bei Zimmertemperatur sehr schnell verläuft, bei der Temperatur der flüssigen Luft auf Stunden ausgedehnt wird. Nach der Erwärmung der Schicht wird zunächst die monatomare Bedeckung vervollständigt — daher der Druckabfall —, und daran schließt sich die zeitabhängige Sorption an.

3. Messungen an Schichten, die in flüssiger Luft aufgedampft wurden. In untenstehender Tabelle 1 sind die Messungen an „Tieftemperaturschichten“ zusammengestellt. Der Rauigkeitskoeffizient war erheblich

Tabelle 1. Schichten, die bei -190°C aufgedampft wurden.

	33. Messung	34. Messung	36. Messung	37. Messung	35. Messung	39. Messung	40. Messung
Behandlung der Schicht nach dem Aufdampfen	Schicht bleibt bis 5 min vor der Messung in flüssiger Luft			3 Std bei Zimmertemperatur	10,5 Std	1,5 Tage	1,5 Tage in flüssiger Luft
Mittlere Schichtdicke	710 Å	730 Å	670 Å	600 Å	640 Å	640 Å	660 Å
Oberflächenfaktor	38	36	31	27	24	24	31

größer als bei Schichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft wurden. Zudem zeigte er eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke, d. h. die Tieftemperaturschichten sind porös. Interessant ist folgendes: wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, hatten Nickelschichten, die nach dem Aufdampfen längere Zeit bei Zimmertemperatur standen, kleinere Rauigkeitskoeffizienten. Dies läßt auf eine Rekristallisation schließen. Eine Schicht, die 1,5 Tage in flüssiger Luft stand, zeigte keine Rekristallisation. Die in der Tabelle 1 angegebene Behandlung der Schicht bezieht sich auf die Zeit zwischen der Beendigung des Aufdampfens und dem Beginn der Messung. Die an die momentane Bedeckung der Oberfläche anschließende zeitabhängige Sorption war bei Tieftemperaturschichten infolge ihrer größeren Oberfläche viel stärker ausgeprägt.

4. Messungen an Schichten, die bei 250°C aufgedampft wurden. Die momentane Adsorption ergab einen Rauigkeitskoeffizienten 4. Mit

steigender Aufdampftemperatur nimmt also die wahre Oberfläche einer Nickelschicht ab. Bei drei verschiedenen Temperaturen des Aufdampfkolbens, bei Zimmertemperatur, bei 100° C. und bei 200° C., wurde die zeitabhängige Sorption gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 zusammengestellt.

D. Theoretische Deutung der zeitabhängigen Sauerstoffsorption.

Es liegt zunächst nahe, die zeitabhängige Sorption als Diffusion des Sauerstoffs in das Schichtinnere zu erklären. Wenn diese Auffassung richtig ist, muß Fig. 4 die als Funktion der Zeit in die Schicht diffundierte Menge in Druckeinheiten darstellen. Zur theoretischen Behandlung betrachten wir einen zweifach unendlichen Diffusionsraum. Zur Zeit $t=0$ sei für alle $x < 0$ die Konzentration $c = 2c_0$, für alle $x > 0$ $c = 0$. An der Stelle $x = 0$ ist für alle t $c = c_0$. Für diesen Fall lautet die Lösung der Diffusionsgleichung [3]

$$c = c_0 \left[1 - \psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (5)$$

wo

$$\psi(\xi) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi, \quad (6)$$

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Diese Lösung gilt zwar für einen zweifach unendlichen Diffusionsraum, aber für kleine t ist sie für eine endliche Schicht, die sich von $x=0$ nach positiven x erstreckt, bestimmt richtig. Die Konzentration in der Oberfläche der Schicht (für $x=0$) ist konstant, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Der Verlauf der Konzentration für $x < 0$ ist physikalisch uninteressant.

Die pro Sekunde in die Schicht diffundierende Menge $\partial W / \partial t$ muß dem Konzentrationsgradienten an der Stelle $x=0$ proportional sein. $\partial c / \partial x$ ($x=0$) stellt also im wesentlichen diese Größe $\partial W / \partial t$ dar. Integration nach t liefert bis auf konstante Faktoren die als Funktion der Zeit in die Schicht diffundierte Menge W . Durch leichte Rechnung folgt

$$W = \text{const} \sqrt{t}. \quad (7)$$

Die in die Schicht diffundierte Menge wächst proportional mit \sqrt{t} . Mit einer anderen Konstanten gilt dann auch

$$p = C \sqrt{t}, \quad (8)$$

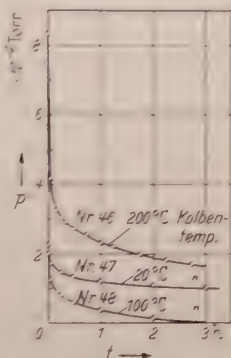


Fig. 7.
Messungen an bei 250° C aufgedampften Schichten.

wenn man W in Druckeinheiten angibt. Die Kurve der Fig. 4 müßte also mit \sqrt{t} als Abszisse eine Gerade ergeben. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt Fig. 8, in der die 10. Messung aufgetragen ist.

Mit der Adsorption von Sauerstoff deuten HAXEL, HOUTERMANS und SEEGER [4] die Elektronenemission frisch bearbeiteter Metalloberflächen, die von KRAMER [5] mit dem Zählrohr nachgewiesen wurde. Zur theoretischen Deutung der Erscheinung machen sie einen Ansatz, der die Zeitabhängigkeit der Emission gut wiedergibt, der aber in seinen Grundannahmen so allgemein ist, daß er offenbar auch zur Beschreibung des Eindringens von Sauerstoff in das Metall verwendet werden kann.

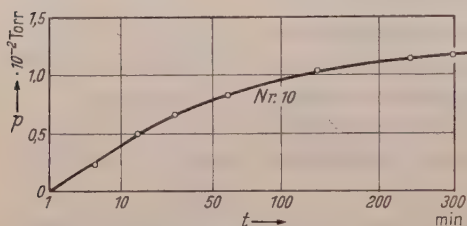


Fig. 8. Von der Schicht aufgenommenen Sauerstoff gegen \sqrt{t} aufgetragen.

Wir nehmen an, daß $f(\varepsilon)_t d\varepsilon$ Stellen zur Zeit t im Metallinnern vorhanden sind, die Sauerstoffatome aufnehmen können, wenn eine Aktivierungsenergie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ aufgebracht wird. Die Sauerstoffatome werden von der Schichtoberfläche geliefert. Für die Auffüllung

der dadurch an der Oberfläche freiwerdenden Plätze sorgt der Sauerstoff im Gasraum, so daß die Menge, die in das Metallinnere abwandert, auch aus dem Gasraum ausscheidet und aus der Druckabnahme in der Apparatur ermittelt werden kann. Die Belegung der Stellen im Metallinnern mit Sauerstoff, mit anderen Worten ihr Ausscheiden aus dem geschilderten Mechanismus, erfolgt nach dem Gesetz

$$-\frac{df(\varepsilon)_t}{dt} = \lambda_\varepsilon \cdot f(\varepsilon)_t. \quad (9)$$

λ_ε ist eine Funktion der Aktivierungsenergie ε , die durch die thermische Energie aufgebracht werden muß. Für λ_ε scheint deshalb der BOLTZMANN-Ausdruck

$$\lambda_\varepsilon = \lambda_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (10)$$

gerechtfertigt. Die Zahl der pro Zeiteinheit in die Schicht tretenden Sauerstoffatome ist dann gegeben durch

$$Z(t) = \int_0^\infty f(\varepsilon)_t \cdot \lambda_\varepsilon \cdot d\varepsilon = \int_0^\infty f(\varepsilon)_0 \cdot e^{-\lambda_\varepsilon t} \cdot \lambda_\varepsilon \cdot d\varepsilon. \quad (11)$$

$f(\varepsilon)_0$ gibt die Verteilungsfunktion der Stellen, die Sauerstoff aufnehmen können, zur Zeit $t=0$. Für kleine Zeiten kann $f(\varepsilon)_0$ als konstant angesehen und durch einen Mittelwert $\overline{f(\varepsilon)_0}$ ersetzt werden. Dann folgt aus

Gl. (11) und (10)

$$Z(t) = \overline{f(\varepsilon)}_0 \cdot \frac{kT}{t} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (12)$$

Für nicht zu kleine Zeiten kann $e^{-\lambda t}$ vernachlässigt werden, und man erhält durch Integration über t die von der Schicht aufgenommene Sauerstoffmenge als Funktion der Zeit

$$A(t) = \overline{f(\varepsilon)}_0 \cdot kT \cdot \ln t. \quad (13)$$

Da, wie bereits erwähnt, die in die Schicht eingedrungene Sauerstoffmenge der Druckabnahme im Gasraum proportional ist, müßte, wenn diese Theorie richtig ist, die zeitabhängige Sorption in Druckeinheiten gegen $\log t$ aufgetragen eine gerade Linie ergeben. Fig. 9 zeigt an den Messungen der Fig. 7 für Zimmertemperatur, 100 und 200° C, daß die Übereinstimmung sehr gut ist. Damit ist aber gezeigt, daß der Sauerstoff nicht durch die Schicht diffundiert, denn das würde bedeuten, daß die Sauerstoffatome von der Schichtoberfläche aus in mehreren Einzelschritten immer tiefer in die Schicht eindringen. Die hier beschriebene Theorie gilt aber nur, wenn die Sauerstoffatome in einem einzelnen Schritt von der Oberfläche an die betreffende Stelle im Metallinnern gelangen.

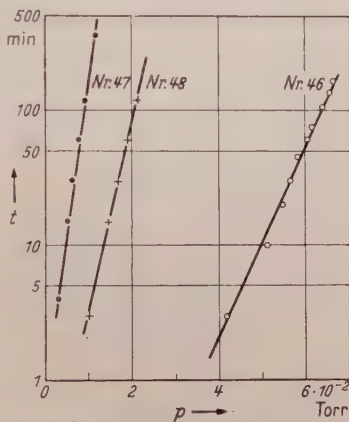


Fig. 9. In die Nickelschicht eingedrungene Menge in Druckeinheiten gegen $\log t$ aufgetragen. Die Werte wurden der Fig. 7 entnommen.

Messungen der Diffusion des Sauerstoffs durch Nickelplatten, die von SMITHELLS und RANSLEY [6] durchgeführt wurden, bestätigen diese Ansicht. Diese Verfasser fanden, daß in einem bestimmten Druckbereich die Diffusion vom Gasdruck unabhängig wird, und zerlegten den Diffusionsvorgang in drei Teilabschnitte: 1. Adsorption des Sauerstoffs an der Metalloberfläche, 2. Eindringen des Sauerstoffs in die Oberfläche, 3. Diffusion des Sauerstoffs durch das Metall. Prozeß 1 und 2 finden schon bei niedriger Temperatur statt, während die Diffusion Temperaturen oberhalb 500° C erfordert.

E. Nickel-Wasserstoff.

1. Leereffekt und Messungen an Schichten, die bei Zimmertemperatur und bei 100° C aufgedampft wurden. In Fig. 10 sind zwei Leereffektmessungen aufgezeichnet. Der Druckverlauf für bei Zimmertemperatur

und bei 100° C aufgedampfte Schichten wurde jeweils bei Zimmertemperatur ermittelt. Fig. 10 enthält nur das Ergebnis der Messungen an „Zimmertemperaturschichten“, da der Druckverlauf bei „100° C-Schichten“ nichts Neues brachte.

Interessant war die Größe der momentanen Wasserstoffadsorption. Rechnet man wie beim System Sauerstoff–Nickel pro Nickelatom der scheinbaren Oberfläche ein Wasserstoffatom, so erhält man folgende Bedeckungsfaktoren: für Schichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft waren, 3,2 und für bei 100° C aufgedampfte Schichten 2,1. Daraus folgt sofort, daß Wasserstoff die Schichtoberfläche

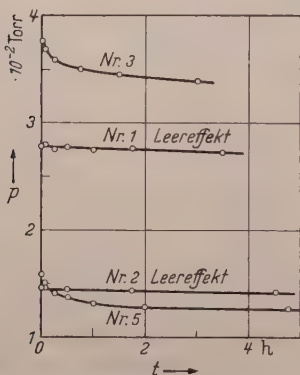


Fig. 10. Messungen Nickel–Wasserstoff und Leereffekt–Wasserstoff.

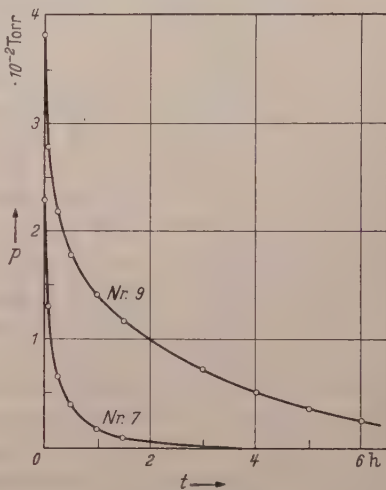


Fig. 11. Mit Sauerstoff vorbelegte Nickelschicht bei Zimmertemperatur.

nicht vollständig bedeckt, denn die Sauerstoffadsorption ergab für „Zimmertemperaturschichten“ einen Rauigkeitskoeffizienten 9,5. Das Molekülzahlverhältnis von momentan adsorbiertem Sauerstoff zu momentan adsorbiertem Wasserstoff an bei Zimmertemperatur aufgedampften Schichten war damit 3:1, während BEECK, SMITH und WHEELER (l. c.) den Wert 4:1 fanden.

Wenn sich an die momentane Adsorption des Wasserstoffs eine langsame Sorption anschließt, bedeutet dies nicht, daß die Schichtoberfläche allmählich aufgefüllt wird, sondern aus den Messungen von BEECK, GIVENS und RITCHIE [7] darf gefolgert werden, daß die Druckabnahme beim System Wasserstoff–Nickel eine Sorption in die Schicht anzeigt. Es ist interessant, auf die Größe der Adsorptionswärmen hinzuweisen. Für Nickel–Wasserstoff wurde von FRYLING [8] der Wert 10 bis 30 kcal/Mol, für Nickel–Sauerstoff von TAYLOR [9] der Wert 100 kcal/Mol angegeben. Man darf allerdings aus der kleineren Adsorptionswärme

für Wasserstoff an Nickel nicht auf die kleinere Oberflächenbedeckung schließen.

2. Messungen an Nickelschichten, die mit Sauerstoff vorbelegt waren. Nickelschichten, die bei Zimmertemperatur aufgedampft wurden, wurden nach dem Aufdampfen für 5 min einem Sauerstoffdruck von etwa $2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr ausgesetzt, so daß nach den unter C, 2a angeführten Ergebnissen die Nickeloberfläche vollkommen mit Sauerstoff bedeckt war.

Dann wurde der Sauerstoff wieder abgepumpt und die Apparatur bei Hochvakuum abgeschmolzen. Der Gasbehälter enthielt Wasserstoff, der $\frac{3}{4}$ Std nach der Bedeckung der Schicht mit Sauerstoff in die Apparatur strömte. Fig. 11 zeigt den

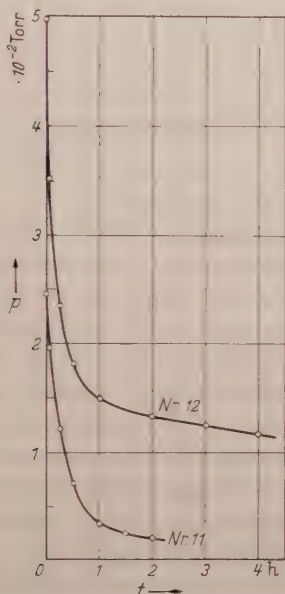


Fig. 12. Mit Sauerstoff vorbelegte Nickelschicht bei 100° C.

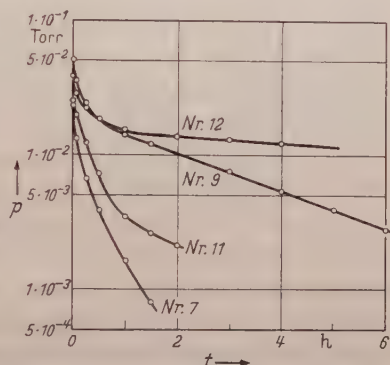


Fig. 13. Druck-Zeit-Kurven der Fig. 11 und 12 halblogarithmisch aufgetragen.

gemessenen Druckverlauf. Der Aufdampfkolben blieb während der Messung auf Zimmertemperatur. Der auf die Zeit $t=0$ extrapolierte Druck entsprach dem Wert, der sich ohne momentane Adsorption hätte einstellen müssen. Als Funktion der Zeit fiel der Druck schneller ab als bei den Wasserstoff- und Sauerstoffmessungen. Der Kurvenverlauf war zudem vom Anfangsdruck abhängig. Wir haben hier also eine vollkommen neue Erscheinung. Vermutlich handelt es sich um eine OH-Bindung an der Schichtoberfläche oder aber um eine katalytische Wasserbildung.

Diese Messungen wurden auch bei einer Temperatur des Aufdampfkolbens von 100° C an Schichten durchgeführt, die bei 100° C aufgedampft waren. Fig. 12 zeigt die Resultate. Die Kurven verlaufen für kleine Zeiten etwas steiler als in Fig. 11. Die momentane Adsorption fehlt auch hier. In Fig. 13 sind die Kurven der Fig. 11 und 12 noch

einmal aufgetragen und zwar $\log p$ gegen die Zeit t . Für Zeiten größer als 1 Std findet man gerade Linien. Man müßte diesen geradlinigen Verlauf eigentlich für sehr kleine Zeiten erwarten, denn gerade Linien im $t - \log p$ -Diagramm bedeuten, daß die Reaktion in bezug auf Wasserstoff von erster Ordnung ist. Diese Geradlinigkeit gilt aber nur in einem Zwischenbereich. Für sehr große Zeiten nähert sich der Druck einem konstanten Endwert. Die Reaktion kommt zum Stillstand. Dies folgt aus einer weiteren Messung, bei der in den Gasbehälter eine Menge Wasserstoff gefüllt wurde, die zweimal so groß war wie die an der Schichtoberfläche adsorbierte Sauerstoffmenge (Menge in Molekülzahlen ausgedrückt). Die Reaktion erstreckte sich über Tage. Nach 11 Tagen blieb

der Druck in der Apparatur konstant. Insgesamt wurde etwa die Hälfte des Wasserstoffs umgesetzt.

3. Messungen an Nickelschichten, die mit Wasserstoff vorbelegt waren. Die Apparatur erhielt zwei Gasbehälter, der eine wurde mit Sauerstoff gefüllt, der andere mit Wasserstoff. Die Wasserstoffmenge wurde so bemessen, daß sie nicht ganz ausreichte, um die Nickelschicht maximal zu be-

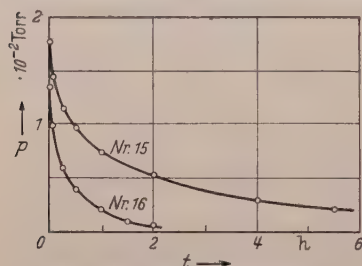


Fig. 14. Mit Wasserstoff vorbelegte Nickelschicht.

decken (Faktor 2,7). Die Schichten waren bei Zimmertemperatur aufgedampft, die Messung erfolgte bei Zimmertemperatur. Nach der Zerstörung der Feder des Wasserstoffbehälters wurde der Wasserstoff bis auf einen kleinen Rest adsorbiert. Anschließend wurde die Feder des Sauerstoffbehälters zerstört. Die dann beobachtete momentane Sauerstoffadsorption war etwas größer als an einer reinen Schichtoberfläche. Die zeitabhängige Sorption des Sauerstoffs (Fig. 14) verlief vollkommen normal wie bei den unter C, 2b beschriebenen Messungen. Man sieht also, daß die Sauerstoffsorption durch den Wasserstoff nicht beeinflusst wird.

F. Diskussion.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen klar, daß der Sorptionsprozeß Sauerstoff—Nickel in zwei zeitlich getrennte Vorgänge zerlegt werden kann. Die momentane Adsorption ist monatomar, ihre Größe ist von der wahren Oberfläche der Schicht abhängig, aber unabhängig vom Gasdruck in der Apparatur. Daß es sich nicht um eine Mehrschichtenadsorption handelt [BEECK, SMITH und WHEELER (l. c.) nehmen zwei Sauerstoffmoleküle pro Gitterplatz an], wird an Hand der Untersuchungen von BOWDEN und RIDEAL (l. c.) klargelegt.

Messungen an aufgedampften Nickelschichten, die 30 cm^2 groß, aber erheblich dicker als die hier untersuchten waren, wurden bereits von

BEECK, SMITH und WHEELER (l. c.) in einem anderen Zusammenhang durchgeführt. Als Druckmeßgerät verwendeten sie ein McLEODSches Manometer. Den zweiten Vorgang der Sauerstoffsorption durch Nickel erwähnen sie nur kurz und erklären ihn als Diffusion ins Schichtinnere. Unsere Messungen ergaben, daß die zeitabhängige Sorption unabhängig vom Gasdruck in der Apparatur und stark temperaturabhängig ist. Bei der Temperatur der flüssigen Luft kommt sie zum Stillstand. Die durchgeführten theoretischen Überlegungen sprechen gegen die Annahme einer Diffusion des Sauerstoffs durch die Nickelschicht. Die hervorragende Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der zweiten Theorie macht es wahrscheinlich, daß der Prozeß des Eindringens zur Oxydation einzelner Stellen in der Nähe der Schichtoberfläche führt.

Zudem geben diese Überlegungen einen Hinweis auf die Natur der Oberflächenbedeckung. Würde der Sauerstoff in atomarer Form an die Oberfläche gebunden, so müßte der anschließende Eindringvorgang physikalischer Natur sein, also einen Diffusionsprozeß darstellen. Wenn aber der Sauerstoff mit der Oberfläche eine chemische Verbindung eingeht (Chemisorption), wird verständlich, daß die zeitabhängige Sorption nach einem anderen Mechanismus ablaufen muß. Daß der Sauerstoff bei Zimmertemperatur nicht physikalisch adsorbiert wird, geht daraus hervor, daß sowohl momentane Bedeckung als auch zeitabhängige Sorption druckunabhängig sind.

BEECK, SMITH und WHEELER (l. c.) geben an, daß Wasserstoff, der mit einer sauerstoffbedeckten Nickelschicht in Berührung kommt, die Stellen der Schichtoberfläche belegt, die durch das Abwandern des Sauerstoffs frei werden. Unsere Untersuchungen zeigen, daß diese Annahme unhaltbar ist, denn wenn sie richtig wäre, dürfte die Wasserstoffdruckabnahme als Funktion der Zeit nicht erheblich größer sein als die Druckabnahme bei der zeitabhängigen Sorption des Sauerstoffs. Zudem ist der Druckverlauf ein wesentlich anderer und nicht mehr unabhängig vom Anfangsdruck in der Apparatur.

Zusammenfassung.

Die Sorption des Sauerstoffs durch aufgedampfte Nickelschichten zerfällt in zwei Prozesse. 1. Momentane Bedeckung der Schichtoberfläche mit einer monatomaren Sauerstoffschicht, aus der sich Rückschlüsse auf die wahre Oberfläche des Nickels ziehen lassen. 2. Von der Oberfläche dringen die Sauerstoffatome in das Schichtinnere. Die so zeitlich aufgenommene Sauerstoffmenge ist unabhängig vom Gasdruck in der Apparatur. Dieser Eindringeffekt ist stark temperaturabhängig und kann eingefroren werden. Es wird theoretisch gezeigt, daß die

zeitabhängige Sorption nicht mit einer Diffusion des Sauerstoffs durch das Nickelgitter identifiziert werden darf.

Wasserstoff wird von Nickel nicht so stark sorbiert. Die Zahl der momentan adsorbierten Wasserstoffatome ist um einen Faktor 3 kleiner als die Zahl der momentan adsorbierten Sauerstoffatome. Mit Sauerstoff vorbelegte Nickeloberflächen geben mit Wasserstoff Anlaß zu katalytischen Reaktionen. Dagegen hat eine Wasserstoffbelegung der Nickelschicht auf die Sorption des Sauerstoffs keinen Einfluß.

Es ist mir eine besondere Pflicht, dem Direktor des Physikalischen Institutes der Technischen Hochschule Karlsruhe, Herrn Professor Dr. CHR. GERTHSEN, meinen Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und für das fördernde Interesse, das er ihr stets entgegenbrachte. Danken möchte ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Assistentenstipendium, das mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Literatur.

- [1] BOWDEN, F. P., and E. K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc. Lond. A **120**, 59, 80 (1928). — [2] BEECK, O., A. D. SMITH and A. WHEELER: Proc. Roy. Soc. Lond. A **177**, 62 (1941). — [3] SEITH, W.: Diffusion in Metallen. Berlin: Springer 1939. — [4] HAXEL, O., F. G. HOUTERMANS u. K. SEEGER: Z. Physik **130**, 109 (1951). — [5] KRAMER, J.: Der metallische Zustand. Göttingen 1950. — [6] SMITHELLS, C. J., and C. E. RANSLEY: Proc. Roy. Soc. Lond. A **157**, 292 (1936). — [7] BEECK, O., J. W. GIVENS and W. A. RITCHIE: J. Colloid Sci. **1950**, 141. — [8] FRYLING: J. Phys. Chem. **30**, 818 (1926). — [9] TAYLOR: Physical Chemistry, 2. Aufl., Bd. 2.

Karlsruhe, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Eine Analyse des Winkelkorrelationsexperimentes mit einem Bericht derartiger Messungen am Ni^{60} .

Von

SANTIMAY CHATTERJEE und AJIT KUMAR SAHA.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 16. Februar 1953.)

Es wurde eine vollständige Analyse der Voraussetzungen für die Messung des Winkelkorrelationsverhältnisses der von einem aktiven Kern emittierten verschiedenen Zerfallsstrahlungen durchgeführt. Ein allgemeiner Ausdruck für die Zeit, in der die gesamte Zahl der Koinzidenzen für irgendeinen Punkt zu beobachten sind, damit der Fehler des Korrelationsverhältnisses innerhalb einer bestimmten Grenze bleibt, wird hergeleitet. Für den Einfluß der COMPTON-Streuung auf das Korrelationsverhältnis wird eine theoretische Formel angegeben. Diese stimmt mit den experimentellen Ergebnissen gut überein. Der durch die endlichen Abmessungen des Zählers bedingte Einfluß der Winkelstreuungen auf das Korrelationsverhältnis wird ebenfalls berechnet. Messungen am Ni^{60} werden mitgeteilt. Die Ergebnisse stimmen mit denen von BRADY und DEUTSCH überein. Weiter werden Methoden, um Ergebnisse mit größerer Genauigkeit zu erhalten, angegeben.

I. Einleitung.

1940 vermutete DUNWORTH, daß Messungen der Winkelkorrelation zwischen Strahlungen, die in Kaskaden von einem radioaktiven Kern emittiert werden, Auskunft über die Niveaus, von denen sie kommen, geben können. Die Korrelationsabhängigkeit wurde zuerst theoretisch von HAMILTON (1940, 1948) untersucht. Seiner Arbeit folgten weitere von FALKOFF und ULHENBECK (1950) und anderen. Die erste experimentelle Untersuchung wurde von BRADY und DEUTSCH an verschiedenen Kernen durchgeführt. Seit dieser bahnbrechenden Arbeit sind weitere Winkelkorrelationen an anderen Kernen gemessen worden. Das gesamte Gebiet ist ausführlich von DEUTSCH (1951) dargestellt worden. Die Methode ist jetzt zu einem mächtigen Werkzeug für die Untersuchung von Kernniveaus geworden. Das Experiment besteht aus dem Auffinden des Verhältnisses der wahren Koinzidenzen $G(\theta)$ für zwei Zerfallsstrahlungen, emittiert unter einem Winkel θ , zu den wahren Koinzidenzen emittiert unter einem Winkel $\pi/2$ für verschiedene θ -Werte. Das Verhältnis $W(\theta) = \frac{G(\theta)}{G(\pi/2)}$ wird als Korrelationsverhältnis bezeichnet. $W(\theta)$ ist eins, wenn die Strahlungen isotrop sind. Die theoretischen Untersuchungen zeigen, daß $W(\theta)$ sich als Polynom in $\cos^2\theta$ darstellen läßt. Die Werte der verschiedenen Koeffizienten der Potenzen in $\cos\theta$ hängen von den Drehimpulsen der Kernniveaus, von

denen die Strahlungen emittiert werden, ab. LLOYD (1951) hat die numerischen Werte der Koeffizienten bei verschiedenen Übergängen berechnet.

In unserem Institut haben DAS und SEN (1951) derartige Untersuchungen am Ni^{60} durchgeführt und von den Werten von BRADY und DEUTSCH abweichende Ergebnisse erhalten. Wir haben die Experimente unter verbesserten Versuchsbedingungen wiederholt und ähnliche Ergebnisse wie die letzteren Autoren erhalten. Die eigentliche Schwierigkeit bei Durchführung derartiger Versuche entsteht durch die geringe Anisotropie bei den Kernen wie z. B. Ni^{60} . Der Meßfehler des Verhältnisses $W(\theta)$ muß daher sehr klein gehalten werden. Die experimentellen

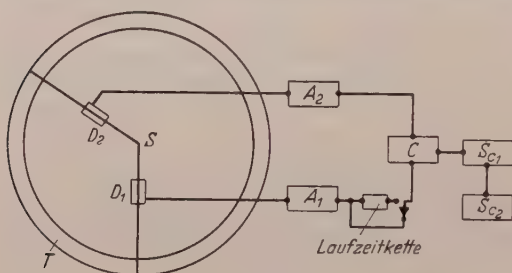


Fig. 1.

Bedingungen erlauben jedoch selten diese Forderung. In der vorliegenden Arbeit haben wir einen allgemeinen Ausdruck für die notwendige Beobachtungszeit hergeleitet, um die gesamte Zahl der Koinzidenzen zweier in Richtung θ emittierten γ -

Zerfallsstrahlungen zu ermitteln, für die der Fehler des Verhältnisses $W(\theta)$ unter einem bestimmten Wert bleibt. Die Zeit wird in Abhängigkeit von der Stärke der benutzten Strahlungsquelle, des Wirkungsgrades der Zähler, der durch die Zähler bedingten Raumwinkel und der Auflösungszeit der elektrischen Anordnung angegeben. Der Ausdruck gibt Auskunft über die experimentellen Erfordernisse und erlaubt Schlüsse auf weitere Verbesserungen.

BRADY und DEUTSCH haben erwähnt, daß bei ungenügender Abschirmung der Zähler die COMPTON-Streuung das Winkelkorrelationsverhältnis vollständig verdecken kann. Wir haben ebenfalls die prozentuale Zunahme der wahren Koinzidenzen — hervorgerufen durch die gestreuten Quanten — berechnet und ein entsprechend abgeändertes Korrelationsverhältnis hergeleitet. Die theoretischen Ergebnisse stimmen mit den experimentellen überein. Die endliche Winkelausdehnung beeinflusst ebenfalls das Korrelationsverhältnis. Wir haben die durch diese Ausdehnung der Zähler bedingte Änderung der Winkelkorrelationsfunktion genau berechnet.

II. Die Beobachtungszeit und der gesamte relative Fehler $\frac{\Delta W(\theta)}{W(\theta)}$.

Im Winkelkorrelationsexperiment werden zwei γ -Zähler in gleicher Entfernung von der Strahlungsquelle aufgestellt (Fig. 1). Einer der

Zähler ist so aufgestellt, daß er auf einem Kreis, in dessen Mittelpunkt sich die Strahlungsquelle befindet, verschoben werden kann. Auf diese Weise kann der Winkel θ zwischen den Zählern verändert werden. Die Entfernung der Zähler von der Strahlungsquelle kann ebenfalls längs eines Radius dieses Kreises verändert werden. Für irgendeine Aufstellung erhält man nun die wahren Koinzidenzen durch Subtraktion der zufälligen Koinzidenzen von der Anzahl der beobachteten Koinzidenzen. Die zufälligen Koinzidenzen lassen sich entweder durch direkte Messungen bestimmen, indem man hinter einem der Zähler eine der üblichen Zeitverzögerungen einschaltet, oder indirekt aus der Kenntnis der Auflösungszeit der elektrischen Anordnung ermitteln. Es sei

- G = Anzahl der wahren Koinzidenzen in der Sekunde,
 R = Anzahl der zufälligen Koinzidenzen in der Sekunde,
 N = Zahl der vom Kern in der Sekunde emittierten γ -Kaskaden,
 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ = Wirkungsgrad der Szintillationszähler D_1, D_2 für γ -Nachweis,
 ω_1, ω_2 = Raumwinkel (durch die Zähler bestimmt),
 τ = Auflösungszeit des Koinzidenzkreises.

Dann ist

$$G = N \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot \omega_1 \cdot \omega_2, \quad R = 2\tau N^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \omega_1 \omega_2.$$

So wird (DUNWORTH 1940)

$$\lambda = \frac{G}{R} = \frac{1}{2N\tau}. \quad (1)$$

Wir definieren f durch die Gleichung

$$f^2 = \frac{\bar{c}}{T^2 G^2}, \quad (2)$$

wobei \bar{c} die in der Zeit T registrierte gesamte Zahl der Koinzidenzen ist. Benutzen wir

$$\bar{c} = (G + R) \cdot T,$$

so erhalten wir unter Berücksichtigung von Gl. (1) und (2)

$$f^2 = \frac{1 + \lambda}{T} \cdot \frac{2\tau}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \omega_1 \omega_2}$$

und

$$T = \frac{1 + \lambda}{f^2} \cdot \frac{2\tau}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \omega_1 \omega_2}. \quad (3)$$

Das Experiment besteht in der Bestimmung des Winkelkorrelationsverhältnisses $W(\theta) = \frac{G(\theta)}{G(\pi/2)}$. Es ist notwendig, eine Beziehung für den bei der Messung dieser Größe auftretenden Fehler anzugeben. Ist

$\Delta W(\theta)$ der mittlere Fehler von $W(\theta)$, so erhalten wir

$$\frac{\Delta W(\theta)}{W(\theta)} = \sqrt{\frac{\bar{c}(\theta)}{T^2(\theta) G^2(\theta)} + \frac{\bar{c}(\pi/2)}{T^2(\pi/2) G^2(\pi/2)} + \frac{\bar{R}}{T^2(R)} \left(\frac{1}{G^2(\theta)} + \frac{1}{G^2(\pi/2)} \right)},$$

wobei $\bar{c}(\theta)$ die gesamte Zahl der in der Zeit $T(\theta)$ aufgenommenen Koinzidenzen angibt. \bar{R} ist die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen, die in der Zeit $T(R)$ gemessen werden. Eine Umformung ergibt dann unter Berücksichtigung von Gl. (2) für den gesamten relativen Fehler

$$\frac{\Delta W(\theta)}{W(\theta)} = \sqrt{f^2(\theta) + f^2(\pi/2) + \frac{\bar{R}}{T^2(R)} \left(\frac{1}{G^2(\theta)} + \frac{1}{G^2(\pi/2)} \right)}. \quad (4)$$

Bestimmen wir nun \bar{R} in einer genügend langen Zeit $T(R)$, können wir den dritten Term unter der Wurzel in Gl. (4) vernachlässigen. Wenn weiter $f(\theta) = f(\pi/2)$ ist, folgt

$$\frac{\Delta W(\theta)}{W(\theta)} \simeq \sqrt{2} \cdot f(\pi/2).$$

Betrachten wir nun für einen Winkel θ den Wert von $\frac{\Delta W(\theta)}{W(\theta)}$, so gibt uns Gl. (3) bzw. (4) eine Abschätzung für die erforderliche Beobachtungszeit.

Wir bestimmen nun die Beobachtungszeit T aus (3), indem wir einige praktische Werte für ε , ω , λ , τ vorgeben und annehmen, daß die Zähler identisch sind, also $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ und $\omega_1 = \omega_2$. Der Wert für ω hängt dabei von der Entfernung (r) von der Strahlungsquelle und der gegenüber der Strahlungsquelle wirksamen Fläche ab.

Es sei

$$f = 0,01, \quad \varepsilon = 0,1,$$

dann ist

$$T = \frac{2 \cdot (1 + \lambda)}{\omega^2} \cdot 10^{6-n} \text{ sec} \quad \text{für} \quad \tau = 10^{-n} \text{ sec.}$$

Die Werte für $\frac{2(1+\lambda)}{\omega^2}$ bei verschiedenen Werten von ω und λ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Werte von $\frac{2(1+\lambda)}{\omega^2}$ für verschiedene ω und λ .

ω [4 π Raumwinkel]	λ		
	0,1	1,0	10,0
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^5$	$6,4 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^6$
$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^8$

Hieraus lassen sich für verschiedene τ , ω die notwendigen Beobachtungszeiten ermitteln. In Tabelle 2 sind einige angegeben.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die an das Experiment zu stellenden Anforderungen. Unter den oben genannten Bedingungen, d.h. $\varepsilon = 10\%$, $\omega = 2,5 \cdot 10^{-3}$ [4π Raumwinkel], $\lambda = 1$, $\tau = 10^{-7}$ sec, ist es unmöglich den statistischen Fehler kleiner als 2% zu machen, wenn man sich auf die üblichen Beobachtungszeiten beschränkt.

Wir können natürlich die in Tabelle 2 angegebenen Beobachtungszeiten auf $1/4$ verkürzen, wenn wir den Wirkungsgrad ε von 10% auf 20% steigern oder ω von $2,5 \cdot 10^{-3}$ auf $5,0 \cdot 10^{-3}$ [4π Raumwinkel] erhöhen. Weiter läßt sich der Faktor $\frac{1}{2}$ gewinnen, wenn wir $\lambda = 0,1$ statt 1 wählen.

Um jedoch einen kleineren relativen Fehler durch eine Erhöhung von T zu erhalten, z.B. $f = 0,001$, hat man die Beobachtungszeit gegenüber den in Tabelle 2 angegebenen Werten um den Faktor 10^2 zu erhöhen.

Bezüglich der Abhängigkeit von ε vom Massenabsorptionskoeffizienten des Phosphors möchten wir noch bemerken, daß unter Voraussetzung vollständiger Absorption des Szintillationslichtes durch die Photokathode des Multipliers für ε gilt

$$\varepsilon = 1 - e^{-\mu x},$$

wobei μ der Massenabsorptionskoeffizient und x die Kristalllänge ist. GILLETTE (1950) gibt für μ folgende Werte an: Anthracen $0,074 \text{ cm}^{-1}$, Calciumwolframat $0,404 \text{ cm}^{-1}$, Cadmiumwolframat $0,496 \text{ cm}^{-1}$. Wir haben μ für Stilben berechnet und den Wert $0,075 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Die nachstehende Tabelle 3 gibt die auf den Einheitsquerschnitt bezogenen Werte für ε für verschiedene Phosphore und Längen x an.

Tabelle 3. Werte für ε .

x [cm]	Anthracen oder Stilben	CaWO_4	CdWO_4
1	0,08	0,33	0,39
5	0,33	0,86	0,91
10	0,55	0,98	0,99

Der tatsächliche Wirkungsgrad hängt von weiteren Faktoren wie den Brechungsindex des Phosphors, der Absorption der eigenen Fluoreszenz durch den Phosphor ab. Außerdem ist bei der Auswahl des Phosphors zu berücksichtigen, daß dessen Abklingzeit wesentlich kürzer als die im Experiment benutzte Auflösungszeit ist.

III. Der Einfluß der COMPTON-Streuung auf das Korrelationsverhältnis.

In organischen Kristallen werden γ -Strahlen von 1 MeV vorzugsweise durch ausgelöste COMPTON-Elektronen erkannt. Wie BRADY und DEUTSCH bereits ausgeführt haben, lassen sich wahre Koinzidenzen dadurch auslösen, daß ein Zähler das COMPTON-Elektron und der andere das gestreute Photon mißt. Man kann das Verhältnis $\delta(\theta)$ der auf diese

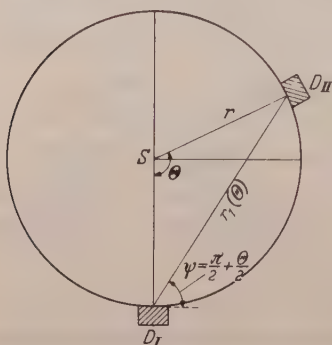


Fig. 2.

Weise erzeugten Koinzidenzen zu den wahren Koinzidenzen bei einem Winkel θ berechnen. Für die Durchführung dieser Berechnung nehmen wir an, daß die Zähler in jeder Hinsicht gleich sind und ihr Wirkungsgrad für eine Elektronen-anzeige eins ist. Es sei

$d\sigma(\chi)$ = KLEIN-NISHINA differentieller Streuquerschnitt für den Winkel $\chi = \frac{\theta + \pi}{2}$ zwischen einfallendem γ -Quant und gestreutem γ -Quant,

n = Anzahl der Moleküle im cm^3 des Phosphors,

z = Anzahl der Elektronen pro Molekül des Phosphors,

r = Entfernung der Strahlungsquelle vom Zähler,

$r_1(\theta)$ = Entfernung zwischen den Zählern bei einem Winkel θ zwischen diesen,

l = Länge des Kristalles.

Dann ist

$$\delta(\theta) = \left. \begin{aligned} & \frac{2 n z l d\sigma(\chi) r^2}{\varepsilon r_1^2(\theta)} \\ & = \frac{2 n z l d\sigma(\chi)}{4 \varepsilon \sin^2(\theta/2)} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Der KLEIN-NISHINA-Querschnitt ist durch

$$d\sigma(\chi) = \frac{e^2}{2 m c^2} \cdot \frac{(1 + \cos^2 \chi)}{[1 + \nu_1(1 - \cos \chi)]^3} \cdot \left[1 + \frac{\nu_1^2(1 - \cos \chi)^2}{(1 + \cos^2 \chi) \{1 + \nu_1(1 - \cos \chi)\}} \right]$$

gegeben. Hierbei ist

$$\nu_1 = \frac{h \nu}{m c^2}.$$

Wir können nun berechnen wie sich $\delta(\theta)$ mit θ verändert und finden für

$$\delta\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0,037 \quad \text{und} \quad \delta(\pi) = 0,016,$$

wobei $n = 38,94 \cdot 10^{20}$, $Z = 90$ (Stilbenkristall), $l = 5$ cm, $\varepsilon = 0,1$, $r_1 = 2$ waren. Das scheinbare Korrelationsverhältnis ist dann durch

$$W'(\theta) = W(\theta) \cdot \frac{1 + \delta(\theta)}{1 + \delta(\pi/2)} \approx W(\theta) \left[1 + \delta(\theta) - \delta\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] \quad (6)$$

gegeben. Es zeigt sich, daß die Streuung stets das Korrelationsverhältnis $W(\theta)$ vermindert. Dies wurde auch von DAS und SEN beobachtet. Der Einfluß der Streuung wurde beobachtet, indem die Phosphore mit und ohne Bleiabschirmung benutzt wurden. Der Wert von $W'(\theta)/W(\theta)$ ergab sich als 0,95, während aus Gl. (6) 0,975 berechnet wurde. Es sei bemerkt, daß $\delta(\theta)$ unerwarteterweise von r unabhängig ist. Bezüglich der Streuung bringt also eine größere Entfernung der Zähler von dem Strahler keinen Gewinn. Die Winkelauflösung nimmt dann jedoch zu. Es ist interessant in diesem Zusammenhang festzustellen, daß die prozentuale Zunahme des wahren Koinzidenzverhältnisses auf Grund der Streuung dem Wirkungsgrad der Zähler umgekehrt proportional ist. Mit zunehmendem Wirkungsgrad der Zähler mindert sich also der Einfluß der COMPTON-Streuung.

Aus dem Vorangehenden ist die Notwendigkeit ersichtlich, bei einer Messung der Anisotropie des Korrelationsverhältnisses die COMPTON-Streuung zu unterdrücken. Bei einer Schwankung der Energie der gestreuten γ -Quanten von 0,225 bis 0,2 MeV genügt es, die gestreuten Quanten durch $\frac{1}{4}''$ Bleibleche an den Seiten und $\frac{1}{8}''$ Bleibleche an den Stirnflächen der Kristalle abzuschirmen. Auf diese Art und Weise ließen sich etwa 99% der gestreuten Photonen abfangen, während die einfallenden Photonen nicht merklich beeinflußt wurden.

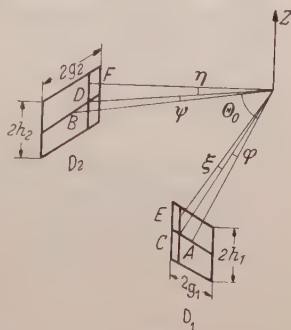


Fig. 3.

IV. Der Einfluß der Winkelausdehnung der Zähler auf das Korrelationsverhältnis.

In Fig. 3 sind die Verhältnisse geometrisch im einzelnen beschrieben. Die horizontalen Abmessungen der Zähler sind $2g_1$, $2g_2$, die vertikalen $2h_1$, $2h_2$. Somit gilt für die horizontale Winkelausdehnung $2\alpha_1 = \frac{2g_1}{r}$, $2\alpha_2 = \frac{2g_2}{r}$ und für die vertikale $2\beta_1 = \frac{2h_1}{r}$, $2\beta_2 = \frac{2h_2}{r}$. θ_0 ($\angle AOB$) ist der Winkel zwischen den Mittelpunkten der beiden Zähler. Eine Koinzidenz wird dann festgestellt, wenn zwei Zerfallskaskaden des Strahlers gleichzeitig auf irgendeinen Punkt der Oberflächen E und F der Zähler auffallen. Der Winkel $\angle FOE = \theta$ und $\cos \theta$ ist durch

$[\cos(\Theta_0 + \varphi + \psi) + \sin \xi \sin \eta]$ gegeben. Die Bedeutung der Winkel ψ, φ, ξ, η ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die gesamte Zahl der wahren Koinzidenzen für einen Winkelabstand Θ_0 der Zähler ist durch

$$G(\Theta_0) = N \varepsilon_1 \varepsilon_2 \int_{-\alpha_1}^{\alpha_1} d\varphi \int_{-\alpha_2}^{\alpha_2} d\psi \int_{-\beta_1}^{\beta_1} d\xi \int_{-\beta_2}^{\beta_2} d\eta \cdot g(\Theta)$$

gegeben. $g(\Theta)$ ist dabei die Winkelkorrelationsfunktion für einen Winkel Θ der Zerfallskaskaden und kann als

$$g(\Theta) = a_0 + a_1 \cos^2 \Theta + a_2 \cos^4 \Theta$$

geschrieben werden. Potenzen von $\cos \Theta$ sind nicht berücksichtigt worden. Die hier benutzte Methode läßt sich jedoch für derartige Fälle erweitern. Das Ergebnis der Integration wird nachstehend für $\alpha_1 = \alpha_2$, $\beta_1 = \beta_2$ angegeben.

$$\begin{aligned} G(\Theta_0) = N \varepsilon_1 \varepsilon_2 \omega_1 \omega_2 & \left[a_0 + a_1 \left\{ \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} \cos^2 \Theta_0 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} \right) + \right. \right. \\ & + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\sin 2\beta}{2\beta} \right)^2 \left. \right\} + a_2 \left\{ \frac{\sin^2 4\alpha}{16\alpha^2} \cos^4 \Theta_0 + \cos^2 \Theta_0 \times \right. \\ & \times \left(\frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} - \frac{\sin^2 4\alpha}{16\alpha^2} + \frac{3}{2} \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} \left\{ 1 - \frac{\sin 2\beta}{2\beta} \right\}^2 \right) + \\ & + \left(-\frac{1}{2} \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} \{ \sin^2 \alpha - \sin^4 \alpha \} + \frac{3}{8} - \frac{3}{8} \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} + \right. \\ & + \frac{3}{4} \left\{ 1 - \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} \right\} \left\{ 1 - \frac{\sin 2\beta}{2\beta} \right\}^2 + \\ & \left. \left. + \frac{1}{4} \left\{ \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \frac{\sin 2\beta}{2\beta} - \frac{\sin 2\beta}{2\beta} \sin^2 \beta \right\}^2 \right\} \right]. \end{aligned}$$

Gehen α und β gegen Null, wird

$$G(\Theta_0) = N \varepsilon_1 \varepsilon_2 \omega_1 \omega_2 [a_0 + a_1 \cos^2 \Theta_0 + a_2 \cos^4 \Theta_0].$$

An dieses Ergebnis anschließend schreiben wir

$$G(\Theta_0) = N \varepsilon_1 \varepsilon_2 \omega_1 \omega_2 [(a_0 + a'_0) + (a_1 + a'_1) \cos^2 \Theta_0 + (a_2 + a'_2) \cos^4 \Theta_0] \quad (7)$$

mit a'_0 , a'_1 und a'_2 unter Vernachlässigung von Termen kleiner als 10^{-4}

$$\begin{aligned} a'_0 &= \frac{a_1}{2} \left\{ 1 - \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} \right\} + \\ &+ a_2 \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} (\sin^2 \alpha - \sin^4 \alpha) + \frac{3}{8} - \frac{3}{8} \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} \right\} \\ a'_1 &= a_1 \left\{ \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} - 1 \right\} + a_2 \left\{ \frac{\sin^2 2\alpha}{4\alpha^2} - \frac{\sin^2 4\alpha}{16\alpha^2} \right\} \\ a'_2 &= a_2 \left\{ \frac{\sin^2 4\alpha}{16\alpha^2} - 1 \right\}. \end{aligned}$$

Der beobachtete Wert des Korrelationsverhältnisses ist dann durch

$$W''(\theta) = \frac{G(\theta_0)}{G(\pi/2)} = 1 + \frac{a_1 + a'_1}{a_0 + a'_0} \cos^2 \theta_0 + \frac{a_2 + a'_2}{a_0 + a'_0} \cos^4 \theta_0 \quad (8)$$

gegeben. Das endliche Winkelauflösungsvermögen der Zähler bedingt also eine Änderung der Koeffizienten für $W(\theta_0)$ gegenüber dem theoretischen Ausdruck

$$W(\theta_0) = 1 + \frac{a_1}{a_0} \cos^2 \theta_0 + \frac{a_2}{a_0} \cos^4 \theta_0.$$

Wir haben diese Änderungen für verschiedene Werte von α und β berechnet (Tabelle 4). Als das dem Ni^{60} entsprechende Übergangssystem

Tabelle 4.

Winkelausdehnung 2α .	0	11°	28,5°	45°
Winkelausdehnung 2β .	0	5,5°	28,5°	45°
$W''(\pi)$	1,1656	1,1642	1,1525	1,1335

benutzten wir $0 \rightarrow 2 \rightarrow 4$. Gl. (8) gibt uns das scheinbare Korrelationsverhältnis in Termen des theoretischen. Sind also die Winkelauflösungen der Zähler bestimmt, so ist es mittels dieser Gleichung möglich, das theoretische Korrelationsverhältnis aus dem scheinbaren zu bestimmen.

V. Experimentelles.

Die Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der kreisförmige Tisch, in dessen Mitte sich der Strahler befindet, hat einen Durchmesser von 2 m. Von den beiden Szintillationszählern ist einer (D_1) fest angebracht, während der andere (D_2) sich längs eines Kreisbogens mit dem Strahler als Zentrum bewegen läßt. Als Szintillationszähler benutzten wir Stilbenkristalle einer mit $l = 5$ cm und einem rechteckigen Querschnitt von 2 cm^2 und der andere $l = 4$ cm und 2 cm^2 . Diese wurden in Verbindung mit einem E.M.I. 5060 Photomultiplier (an die Röhre angelegte Spannung 1750 V) benutzt. Die Kristalle und Teile der Zähler wurden durch Bleibleche abgeschirmt (seitlich $\frac{3}{8}''$, Stirnfläche $\frac{1}{8}''$). Die Ausgangsimpulse wurden mittels eines 50 pF Kondensators auf einen negativen Rückkopplungsverstärker übertragen. Dieser war direkt am Zähler angebracht. Der am Zähler D_1 angebrachte Verstärker hatte einen Verstärkungsfaktor von 78, Bandbreite 3 MHz (Abfall dabei 3 db). Die entsprechenden Werte für den am Zähler D_2 angebrachten Verstärker waren: Verstärkungsfaktor 80, Bandbreite 5 MHz (Abfall dabei 3 db). Die verstärkten Impulse wurden durch ein koaxiales Kabel zu der Koinzidenz Einheit — Typ 1036-A entwickelt von der Electronics division of A.E.R.E. Harwell — übertragen. Die Impulse von den beiden Zählern ließen sich durch zwei verschiedene Kanäle leiten. Es war möglich in

jedem dieser Kanäle ein Verzögerungsglied für kurze Zeiten einzuschalten. Die Impulse wurden, bevor sie in die Koinzidenzmischstufe geleitet wurden, auf gleiche Gestalt gebracht und durch eine kurzgeschlossene delay-line verkürzt. Die Auflösungszeit unserer Koinzidenzeinheit bestimmten wir durch die Messung der zufälligen Koinzidenzen zweier verschiedener γ -Strahler. Sie betrug $6,47 \cdot 10^{-8}$ sec. Die Kanäle hatten eine Erholzeit von 10^{-6} sec und konnten somit 10^5 Impulse in der Minute bei dem sehr geringen Zählverlust von 0,2% erfassen. Leider ist es sehr

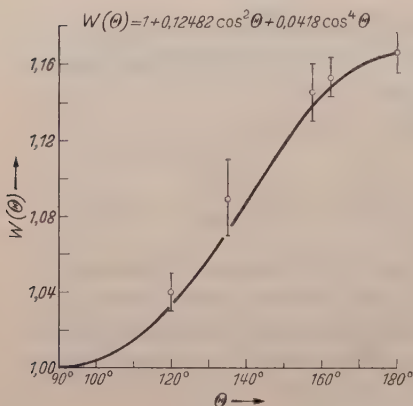


Fig. 4.

schwierig den tatsächlichen Wirkungsgrad der Szintillationszähler zu bestimmen. Möglich ist es, mittels einer dreifachen Koinzidenzmethode oder durch Vergleich mit einer Normalstrahlungsquelle. Wir haben jedoch erst mittels Gl. (1) die Stärke unseres Strahlers bestimmt. Da sich das Verhältnis der wahren Koinzidenzen zu den zufälligen experimentell bestimmen läßt, erhielten wir dann aus Gl. (1) und der Kenntnis der individuellen Zählgeschwindigkeiten die Werte von $\varepsilon \omega$ und damit von ε jedes Zählers. Für D_1 fanden wir $\varepsilon_1 = 16,9\%$ und D_2 $\varepsilon_2 = 15\%$. Die

Natur der Szintillationsimpulse haben wir mittels eines Dumont Typ 294 A Oszillographen, dessen Verstärker eine Ansprechzeit von $5 \cdot 10^{-8}$ sec besitzt, untersucht. Ein Zeitsignal von 10^{-7} sec erlaubte die Bestimmung der auf dem Oszillographenschirm erscheinenden Impulse. Die wirklichen Impulse sind sehr kurz und erschienen innerhalb von $5 \cdot 10^{-8}$ sec. Durch die Grenze der Ansprechzeit des Oszillographenverstärkers ließen sie sich also nicht mehr erfassen. An den Koinzidenzteil schließt sich ein Untersetzter an. Um den hohen Betrag der Impulse zu erfassen, haben wir zwei in Serie geschaltete Untersetzter von 1:100 und 1:128 benutzt. Die Zählgeschwindigkeiten der einzelnen Zähler liegen bei 10^5 in der Minute. Die Anzahl der Koinzidenzen liegt bei 85/min und die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen bei 40/min. Bei unserer Anordnung war die horizontale Winkelausdehnung $2\alpha = 11^\circ$ und die vertikale $2\beta = 5,5^\circ$. Der Einfluß einer derartigen Winkelausdehnung auf das Korrelationsverhältnis ist zu vernachlässigen (Tabelle 4). Die experimentellen Ergebnisse für $W(\Theta_0)$ werden in Fig. 4 in Abhängigkeit vom Winkel angegeben. Die ausgezogene Kurve entspricht der Beziehung

$$W(\Theta_0) = 1 + \frac{a_1}{a_0} \cos^2 \Theta_0 + \frac{a_2}{a_0} \cos^4 \Theta_0.$$

Die Werte für a_1/a_0 und a_2/a_0 wurden nach den Tabellen von LLOYD (1951) berechnet und als 0,1248 bzw. 0,0418 gefunden.

VI. Diskussion.

Unser Ergebnis von $1,166 \pm 0,0116$ stimmt mit dem Wert von DEUTSCH (1950) überein. Der gesamte Fehler bei der Bestimmung seines Ergebnisses betrug $\pm 2\%$. DAS und SEN (1951) erhielten für $W(\pi) = 1,47$. Dieser hohe Wert des Korrelationsverhältnisses zwang sie ein besonderes Niveauschema für Ni^{60} anzunehmen. Sie benutzten G. M.-Zähler mit einem Wirkungsgrad von nur 1% für γ -Quanten. Der Betrag der gesamten Koinzidenzen war sehr gering. Der auf Grund von Gl. (4) bestimmte Fehler ist zu groß, um die Anisotropie mit genügender Genauigkeit festzustellen. Gl. (3) und Tabelle 2 geben Hinweise für weitere Verbesserungen von Winkelkorrelationsexperimenten. In der vorliegenden Arbeit haben wir die gesamten Koinzidenzen und die zufälligen Koinzidenzen in einem Zeitraum von 24 und 36 Std gemessen, um den Fehler für $W(\theta)$ kleiner als 1% zu machen. Um eine größere Genauigkeit bei einer kleineren Zeit zu erhalten, muß τ so klein wie möglich und ϵ so groß wie möglich gemacht werden. Die Verbesserungen, die in dieser Hinsicht durchgeführt werden, werden später berichtet.

Wir danken Herrn Prof. M. N. SAHA für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Die Arbeit wurde von der Atomic Energy Commission of India unterstützt.

Literatur.

BRADY, E. L., and M. DEUTSCH: Phys. Rev. **78**, 558 (1950). — CHURCH, E. L., and J. J. KRAUSHARR: Phys. Rev. **88**, 419 (1952). — DAS, S., and S. K. SEN: Ind. J. Phys. **25**, 451 (1951). — DEUTSCH, M.: Rep. Progr. Phys. **14**, 196 (1951). — DUNWORTH, J. V.: Rev. Sci. Inst. **11**, 167 (1940). — FALKOFF, D. L., and G. E. ULHENBECK: Phys. Rev. **79**, 323 (1950). — GILLETTE, R. H.: Rev. Sci. Inst. **21**, 294 (1950). — HAMILTON, D. R.: Phys. Rev. **58**, 122 (1940); **74**, 782 (1948). — LLOYD, S. P.: Phys. Rev. **83**, 716 (1951).

Calcutta 9 (Indien), Institute of Nuclear Physics 92 Upper Circular Road.

[Übersetzt von Dipl.-Phys. HANS SCHULZE, Göttingen, I. Physikalisches Institut.]

Die Elektronenemission von Metallen als Nachwirkung einer Bestrahlung.

Von

KARLHEINZ SEEGER.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 23. Februar 1953.)

Es werden Messungen der Emission von Metallen nach Bestrahlung mit Röntgenlicht, ultraviolettem und sichtbarem Licht und nach Glimmentladungen beschrieben. Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit wurden untersucht, ebenso die Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes und der Beschaffenheit der Metalloberfläche. Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit ist unabhängig von der Art der Erregung immer dieselbe, wie sie auch bei mechanischer Bearbeitung gefunden wurde, und unterscheidet sich auch nicht von den Ergebnissen, die an Nichtmetallen von J. KRAMER¹ gewonnen wurden. Die Größe des Nachstromes hängt von dem Oxydationszustand der Oberfläche ab. Ferner wird darauf hingewiesen, daß durch UV-Bestrahlungen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die Austrittsarbeit von Metallen in kleinen Bereichen sogar bis auf Werte unter 1 eV herabgesetzt wird.

1. Einleitung.

In einer Reihe von Arbeiten, die sich meist mit den sog. Nachentladungen² von Zählrohren befassen, wurde gezeigt, daß eine Gasentladung einen sog. Nachstrom³, d.h. eine verzögerte Elektronenemission zur Folge hat. Dieser Nachstrom klingt reziprok mit der Zeit ab⁴ und weist dieselbe Temperaturabhängigkeit auf wie der Nachstrom nach einer mechanischen Behandlung der Oberfläche⁵. PAETOW³ zeigte durch Messung des Zündverzuges, daß nach einer UV-Bestrahlung ebenfalls ein Nachstrom auftritt. Daß auch Röntgenstrahlen diese Fähigkeit besitzen, zeigten VAN ATTA und Mitarbeiter⁶ und ROGGEN und SCHERRER⁷.

¹ KRAMER, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950); **129**, 34 (1951); **133**, 629 (1952).

² Vgl. z.B. LAUTERJUNG, K. H.: Naturwiss. **34**, 119 (1947).

³ PAETOW, H.: Z. Physik **111**, 770 (1939).

⁴ CHRISTOPH, W.: Ann. Phys. **23**, 747 (1935). — LAUTERJUNG, K. H., u. H. NEUERT: Z. Physik **122**, 266 (1944).

⁵ KRAMER, J.: Z. Physik **125**, 739 (1949). — Der metallische Zustand. Göttingen 1950. — LOUW, J. D., u. S. M. NAUDÉ: Phys. Rev. **76**, 571 (1949). — WIEDENBECK, M. L., u. H. R. CRANE: Phys. Rev. **75**, 1268 (1949). — SEEGER, K.: Diplomarbeit Göttingen 1950. — HAXEL, O., F. G. HOUTERMANS u. K. SEEGER: Z. Physik **130**, 109 (1951). Im folgenden kurz als (I) bezeichnet.

⁶ ATTA, L. C. VAN, D. L. NORTHRUP, R. J. VAN DE GRAAFF u. C. M. VAN ATTA: Rev. Sci. Instr. **12**, 534 (1941).

⁷ ROGGEN, F., u. P. SCHERRER: Helv. phys. Acta **15**, 497 (1942).

TANAKA¹ beschuß Metalle mit Elektronen und fand ebenfalls einen Nachstrom. KRAMER² zeigte, daß dieselben Erscheinungen, also Nachströme nach Bestrahlungen mit ultravioletttem Licht, Röntgenbestrahlungen und nach mechanischer Bearbeitung, auch bei Nichtmetallen auftreten und eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur zeigen wie bei Metallen.

Auch Halbleiter wie z.B. die Lithium-Antimon-Photokathoden von Multipliern emittieren nach Belichtung verzögert einzelne Elektronen³. Die diesbezüglichen Untersuchungen von SCHAEETTI und BAUMGARTNER⁴ stimmen in ihren Ergebnissen qualitativ mit denen KRAMERS überein.

Eine einwandfreie Deutung dieses Effektes ist bisher noch nicht gelungen. KIEPENHEUER⁵ deutete den Nachstrom als MALTER-Strom⁶, hervorgerufen durch einzelne positive Ionen, die auf der Oberfläche sitzen und damit eine Feldemission ermöglichen. KRAMER⁷ schlug als Ursache des Nachstromes nach mechanischer Bearbeitung einer Metalloberfläche eine Phasenumwandlung des Metalls vor. Weiterhin wurde die Auffassung vertreten (I), daß der Nachstrom die Folge einer Chemosorption an der Oberfläche ist, wobei die bei der Sorption freiwerdende Energie die Auslösung der Elektronen ermöglicht.

2. Ziel der Untersuchung.

Die im folgenden beschriebenen Messungen sollen zeigen, daß das zeitliche Abklingen und die Temperaturabhängigkeit des Nachstromes von Metallen nach Bestrahlung mit Röntgenlicht, ultravioletttem und sichtbarem Licht, nach Beschuß mit Elektronen, nach Behandlung mit einer Gasentladung oder nach einer mechanischen Bearbeitung immer dieselben sind, der Nachstrom also unabhängig von der Art der Anregung ist. Ferner wird der Einfluß des Oxydationszustandes der Metalloberfläche auf die Stärke der Emission untersucht und gezeigt, daß die Abhängigkeit von der Oxydschichtdicke denselben Verlauf zeigt, den TANAKA¹ an elektronenbestrahlten Metallen fand. Ferner soll untersucht werden, wieweit der Nachstrom von der Natur des Metalles oder von der Natur des umgebenden Gases abhängt. Die Ergebnisse werden im Rahmen der oben angeführten Deutungen für den Nachstrom diskutiert.

¹ TANAKA, M.: Phys. Rev. **48**, 916 (1935). — Proc. phys.-math. Soc. Japan **22**, 899 (1940).

² KRAMER, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950); **129**, 34 (1951); **133**, 629 (1952).

³ DAVISON, P. W.: Nucleonics **10**, 33 (März 1952).

⁴ SCHAEETTI, N., u. W. BAUMGARTNER: Helv. phys. Acta **25**, 605 (1952).

⁵ KIEPENHEUER, K. O.: Z. Physik **107**, 145 (1937).

⁶ MALTER, L.: Phys. Rev. **39**, 183 (1932); **50**, 48 (1936). — Temperaturabhängigkeit siehe MÜHLENPFORDT, J.: Z. Physik **108**, 698 (1938).

⁷ KRAMER, J.: Z. Physik **125**, 739 (1949). — Der metallische Zustand. Göttingen 1950.

3. Versuchsapparatur.

Die Versuche wurden mit derselben Apparatur durchgeführt, die bereits in unserer früheren Arbeit (I) benutzt und dort ausführlich beschrieben wurde. Die Röntgenbestrahlungen erfolgten außerhalb des Zählrohres in Luft; dann wurde die Metallprobe in das Zählrohr gebracht und die Zahl der Impulse/min des Zählrohres gemessen. Die übrigen Bestrahlungen wurden teils in Luft, teils auch im Vakuum oder anderen Gasen im Zählrohr, das zu diesem Zweck mit einem Quarzfenster ausgestattet wurde, durchgeführt. Die Metallproben besaßen in allen Versuchen eine Oberfläche von 10 cm^2 . Im folgenden wird die Emission der Metalloberfläche stets auf 1 cm^2 der Oberfläche bezogen. Der Null-effekt des Zählrohres von 300 Impulsen/min ist dabei bereits in Abzug gebracht. Ebenso sind die Korrekturen, die infolge der Totzeit des Zählrohres von $(414 \pm 15) \mu\text{sec}$ nötig sind, bereits angebracht. Die Zählverluste des Verstärkers mit angeschlossenem 100fach-Untersetzer und Zählwerk waren dagegen vernachlässigbar klein.

4. Meßergebnisse.

a) Nachstrom nach Röntgenbestrahlung.

Aus früheren Versuchen über die Erregung des Nachstromes durch mechanische Bearbeitung und Gasentladung [vgl. (I), Gl. (1)] ist bekannt, daß der Nachstrom reziprok mit der Zeit nach der Bearbeitung abfällt, sofern die Behandlungsdauer klein gegen die Meßzeit ist. Bei kurzzeitiger Röntgenbestrahlung mit normaler Intensität ist der Nachstrom für eine Messung zu gering. Deshalb wurde längere Zeit bestrahlt. Da während der Bestrahlung selbst der Nachstrom bereits abklingt, wird man für den Fall, daß für das Abklingen das $1/t$ -Gesetz gilt, für das Produkt $J \cdot t$ aus dem Nachstrom J und der Zeit t nach Beendigung der Bestrahlung folgenden Verlauf bekommen:

$$J \cdot t = \left(\frac{1}{t_0} \cdot \int_0^{t_0} \frac{\text{const}}{t + \tau} d\tau \right) \cdot t = \text{const} \cdot \left[\frac{t}{t_0} \cdot \ln \left(1 + \frac{t_0}{t} \right) \right], \quad (1)$$

wobei t_0 die Bestrahlungsdauer bedeutet. Für $t_0 \ll t$ geht das Gesetz über in $J \cdot t = \text{const}$. Die ausgezogene $J \cdot t$ -Kurve in Fig. 1 (linke Seite) ist nach Gl. (1) berechnet, indem für die Konstante der Wert $6,50 \cdot 10^4 / \text{cm}^2$ angenommen wurde. Die Kurve gibt die Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit richtig wieder. Dies beweist, daß auch bei der Röntgenbestrahlung der Nachstrom reziprok mit der Zeit abklingt, sofern die Zeit für die Erregung klein gegen die Beobachtungsdauer ist.

Um die Temperaturabhängigkeit der Emission festzustellen und mit derjenigen von geschmiedeten Metallen vergleichen zu können, wurde,

nachdem der anfängliche Nachstrom abgeklungen war, die Stärke des Nachstromes bei stetig ansteigender Temperatur gemessen. Das Ergebnis dieses Versuches ist auf der rechten Seite der Fig. 1 dargestellt. Es zeigt, daß der Nachstrom zunächst mit der Temperatur bis zu einem Maximum ansteigt, mit wachsender Temperatur weitere Maxima durchläuft und schließlich in die Glühelktronenemission übergeht. Läßt man die Temperatur wieder absinken, so ist nach Aufhören der Glühelktronenemission kein Nachstrom mehr vorhanden, auch nicht bei erneutem

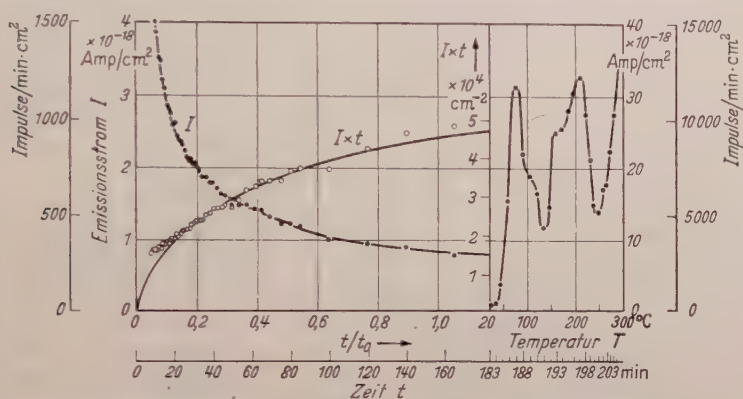


Fig. 1. Nachstrom I einer Silberprobe, die $t_0 = 156$ min lang mit Röntgenstrahlung bestrahlt wurde. $t = 0$: Ende der Bestrahlung. *Linke Seite*: Zeitliches Abklingen bei Zimmertemperatur. Die Punkte geben den Verlauf des Nachstroms als Funktion der Zeit wieder, die Kreise das Produkt aus Nachstrom und Zeit. *Rechte Seite*: Die Temperaturabhängigkeit des Nachstroms bei stetiger Temperaturerhöhung. In der unteren Abszissenskala ist die Zeit nach dem Ende der Bestrahlung angegeben, in der oberen Skala die zugehörigen Temperaturwerte. — Auf der Ordinate ist die Zahl der Impulse des Zählrohres (ohne Nulleffekt) pro min und cm² bestrahlter Silberfläche aufgetragen. Als zweiter Ordinatemaßstab ist der Emissionsstrom der Silberfläche in Amp/cm² angegeben, wobei angenommen ist, daß jeder Impuls nur durch eine Elementarladung ausgelöst wurde. Dies gilt auch für die Ordinaten der übrigen Figuren.

Hochheizen. Der nach einer Röntgenbestrahlung ausheizbare Nachstrom zeigt damit dasselbe Verhalten, wie es früher bei Erregung durch mechanische Bearbeitung oder Gasentladung auftrat [vgl. Fig. 2 von (I)].

b) Nachstrom nach Bestrahlung mit ultravioletttem und sichtbarem Licht.

Ebenso wie Röntgenstrahlen wirken ultraviolettes und sichtbares Licht. Als UV-Lichtquelle wurde eine Xenonhochdruckbogenlampe, die mit 2 Amp betrieben wurde, benutzt.

Fig. 2 (obere Kurve) zeigt die Emission einer Goldprobe nach 60 min UV-Bestrahlung in Luft. Nach der Bestrahlung war ein zeitlich abklingender Nachstrom zu beobachten, der sich analog wie der Nachstrom nach Röntgenbestrahlung verhielt. Bei stetiger Temperaturerhöhung ergaben sich drei Maxima der Emission bei 75, 190 und 295°C. Oberhalb 370°C trat die Glühelktronenemission auf, die der RICHARDSON-Formel folgt. Wurde nach der Abkühlung erneut ausgeheizt (Fig. 2, untere

Kurve), so war vor dem Einsetzen der RICHARDSON-Emission keine merkliche Emission zu beobachten.

Meßreihen dieser Art wurden außerdem an den Metallen Silber, Molybdän und Aluminium durchgeführt. Qualitativ ergab sich bei allen Metallen das gleiche Verhalten. Insgesamt wurden etwa 100 Meßreihen durchgeführt, von denen die typischsten wiedergegeben sind.

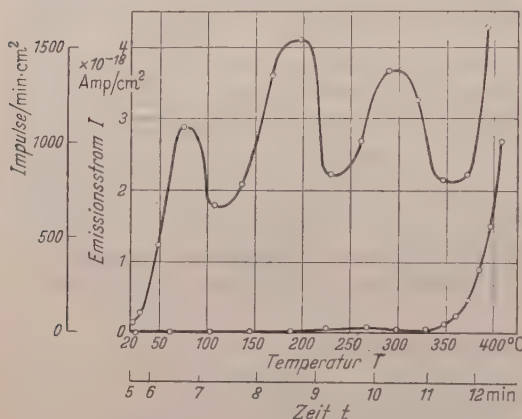


Fig. 2. Obere Kurve: Temperaturabhängigkeit des Nachstroms einer Goldprobe, die 60 min lang an Luft mit UV bestrahlt wurde. Die Temperatur wurde stetig erhöht. Die Kurve zeigt den Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Zeit (untere Abszissenskala) und damit von der Temperatur (obere Skala). $t=0$: Ende der Bestrahlung. Untere Kurve: Emission bei erneuter Temperaturerhöhung ohne vorherige Belichtung.

entgegen. Der Sättigungswert wurde nicht näher untersucht, da er ebenso wie die dafür erforderliche Bestrahlungsdauer wenig reproduzierbar war, denn beide hängen von der Vorbehandlung der Oberfläche ab.

d) Wellenlängenabhängigkeit.

Auch eine Bestrahlung mit sichtbarem Licht ergab beim Ausheizen einen Nachstrom, während der Nachstrom bei Zimmertemperatur nicht meßbar war. In Fig. 3 stellt die untere Kurve den Nachstrom einer Molybdänfläche als Funktion der Temperatur dar, wobei dieselbe zuvor 90 min lang mit dem Licht einer 60 W-Glühlampe bestrahlt wurde. Die obere Kurve zeigt das Ergebnis einer 5 min langen Bestrahlung mit dem hauptsächlich ultravioletten Licht der Xenonlampe. Wie man sieht, tritt bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht das erste Maximum, das zu den Zentren mit der niedrigsten Aktivierungsenergie [vgl. (I)] gehört, nicht in Erscheinung.

Versuche, den Nachstrom mit dem Licht einer auf Gelbglut geheizten Chrom-Nickel-Spirale anzuregen, ergaben keine nennenswerte Emission.

Bei diesen Meßreihen wurde die Zeitdauer und Wellenlänge der Bestrahlung variiert. Von großem Einfluß zeigte sich auch die Vorbehandlung der Oberfläche.

c) Abhängigkeit von der Dauer der UV-Bestrahlung.

Mit zunehmender Bestrahlungsdauer wächst die Intensität der ausheizbaren Emission, geht jedoch bei Bestrahlungsdauern von mehr als 30 min einer Sättigung

e) Vorbehandlung der Oberfläche.

Um eine einigermaßen reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit der Metallprobe zu erhalten, wurde die Probe zunächst auf einer Drehbank trocken abgedreht. Die hierdurch angeregte Emission wurde durch kurzzeitiges Erhitzen auf 350°C im Zählgas ($\text{Ar} + 10\%$ Alkohol) ausgeheizt. Eine solche Oberfläche werde im folgenden mit „frisch“ bezeichnet.

Eine frische Aluminiumoberfläche wurde an Luft 10 min lang mit UV bestrahlt (Fig. 4, Kurve 1). Als Wirkung der Bestrahlung ist nur eine schwache Emission bei etwa 60°C zu erkennen.

Sodann wurde die Oberfläche 30 min lang bei 335°C in etwa $1/10$ Torr Luft gehalten und dadurch etwas oxydiert. Erneute UV-Bestrahlung ergab sowohl ein schwaches Nachstrom bei Zimmertemperatur als auch ein Maximum bei etwa 60°C (Fig. 4, Kurve 2). Weitere Oxydation an Luft ergab zunächst eine zunehmende Wirkung der UV-Bestrahlung (Fig. 4, Kurve 3), von einer gewissen optimalen Oxyddicke an jedoch eine wieder abnehmende Wirkung (Fig. 4, Kurve 4), bis schließlich wiederum völlige Unempfindlichkeit eintrat (Fig. 4, Kurve 5). Dabei war die Stärke der Nachströme unabhängig davon, ob die Bestrahlung in Luft oder in einem Vakuum von etwa 10^{-4} Torr erfolgte.

Um zu untersuchen, ob die Art des Gases, in der die UV-Bestrahlung erfolgt, einen Einfluß ausübt, wurde eine leicht oxydierte Aluminiumoberfläche in Wasserstoff (1 Atm) 10 min lang mit UV bestrahlt (Fig. 5). Außer dem Maximum bei 60°C ist jetzt ein zweites Maximum bei 250°C zu beobachten, welches offenbar auf den anwesenden und möglicherweise adsorbierten Wasserstoff zurückzuführen ist.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Gold gefunden. Dazu wurde eine Glimmentladung in etwa $1/10$ Torr Wasserstoff bei einer Stromstärke von $0,1\text{ mA}$ 1 min lang mit dem Gold als Kathode gebrannt, worauf die Oberfläche in bekannter Weise emittierte. Diese Emission wurde ausgeheizt und sodann 60 min in Luft mit UV bestrahlt. Die Temperaturabhängigkeit des dann auftretenden Nachstromes, die zwei Maxima bei

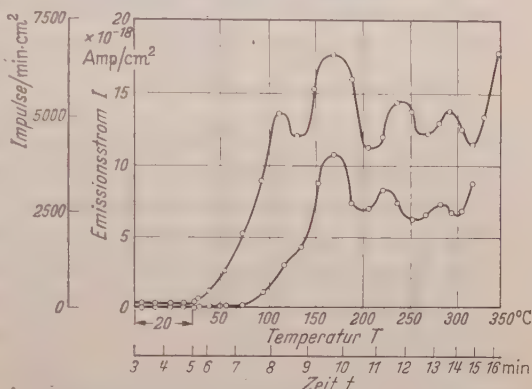


Fig. 3. Nachstrom einer Molybdänprobe nach Bestrahlung in Luft mit ultravioletttem Licht (obere Kurve) und sichtbarem Licht (untere Kurve). $t=0$: Ende der Bestrahlung.

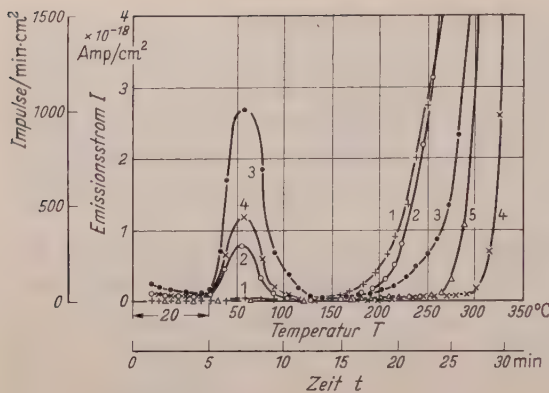


Fig. 4. Nachstrom einer Aluminiumprobe, die jeweils 10 min lang mit UV in Luft bestrahlt wurde, bei verschiedener Vorbehandlung der Probe. Kurve 1: Frische Oberfläche. Kurve 2: Oberfläche oxydiert, 30 min bei 335°C in $1/10$ Torr Luft. Kurve 3: Nach weiteren 150 min bei 365°C in $1/10$ Torr Luft. Kurve 4: Nach weiteren 10 min bei 380°C in 1 Atm Luft. Kurve 5: Nach weiteren 13 min bei 330°C in 1 Atm Luft. Ende der Bestrahlung bei $t=0$. Temperaturverlauf: von $t=0$ bis $t=5$ min: 20°C ; ab $t=5$ min wurde die Temperatur stetig erhöht.

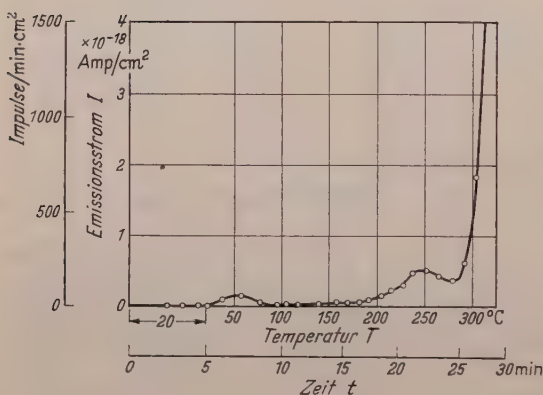


Fig. 5. Nachstrom einer Aluminiumprobe nach 10 min langer UV-Bestrahlung in Wasserstoff. Ende der Bestrahlung bei $t=0$. Temperaturverlauf: von $t=0$ bis $t=5$ min: 20°C ; ab $t=5$ min wurde die Temperatur stetig erhöht.

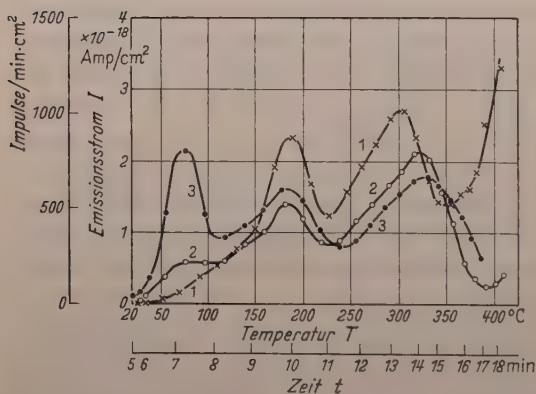


Fig. 6. Nachstrom einer Goldprobe, die jeweils 60 min lang mit UV in Luft bestrahlt wurde, bei verschiedener Vorbehandlung. Kurve 1: Mit Wasserstoff behandelte Oberfläche. Kurve 2: Oxydiert durch 15 min Lagern bei 450°C in 1 Atm Luft. Kurve 3: Nach weiteren 60 min bei 450°C in 1 Atm Luft.

200 und 300°C zeigt, ist in der Kurve 1 der Fig. 6 dargestellt. Wird das Gold nun durch Tempern bei etwa 450°C an Luft oberflächlich oxydiert, so tritt mit zunehmender Oxydation mehr und mehr das 60°C -

Maximum in Erscheinung, während die höheren Maxima an Intensität verlieren. Gleichzeitig nimmt die Austrittsarbeit in bekannter Weise¹ zu, indem sich die RICHARDSON-Emission zu höheren Temperaturen hin verschiebt (Kurve 2 und 3 der Fig. 6). Auch hier liegt wie im Falle des Aluminiums die Vermutung nahe, daß die höheren Maxima mit adsorbiertem Wasserstoff, der durch die Wasserstoffentladung erzeugt wurde, zusammenhängen.

Ein analoges Verhalten zeigten auch Silber und Molybdän. Die Versuche zeigen, daß die Lage und Höhe der Maxima weniger von der Natur des Metalles als von dem Oxydationszustand, der durch die Vorbehandlung hervorgerufen wurde, und durch die Gasatmosphäre, in der die Bestrahlung erfolgte, abhängt.

f) Nachstrom nach Glimmentladungen.

Die Beschaffenheit der Metalloberfläche hat auf den Nachstrom nach einer Glimmentladung einen ganz entsprechenden Einfluß wie auf den Nachstrom nach UV-Bestrahlung. Auch hier zeigte eine frische Aluminiumoberfläche nur einen sehr geringen Nachstrom, während eine in sauerstoffhaltiger Atmosphäre längere Zeit bei hoher Temperatur gehaltene, also oxydierte Aluminiumprobe einen höheren Nachstrom emittierte.

Ferner wurde der Nachstrom nach einer Glimmentladung mit dem an derselben Oberfläche unmittelbar zuvor gemessenen Nachstrom nach einer UV-Bestrahlung verglichen. Der Vergleich zeigte, daß die Maxima in beiden Fällen bei denselben Temperaturen lagen. Damit ist gezeigt, daß eine Erregung mittels Glimmentladung zu einem gleichartigen Nachstrom führt wie eine Erregung mittels UV-Bestrahlung.

Auch konnte die von PAETOW² gemachte Beobachtung, daß eine Metallprobe nach einer Glimmentladung, in der sie als Anode geschaltet wurde, einen zehnmal größeren Nachstrom emittiert als nach einer Entladung, in der sie als Kathode geschaltet wurde, bestätigt werden.

5. Diskussion.

Die Meßergebnisse zeigen, daß Metalloberflächen nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, ultraviolettem oder sichtbarem Licht Nachströme emittieren, die denselben zeitlichen Verlauf und dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen wie die Nachströme von Metallen nach mechanischer Bearbeitung, einer Glimmentladung oder einem Beschuß mit Elektronen und wie die Nachströme von Nichtmetallen nach mechanischer

¹ BOER, J. H. DE: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, S. 102. Leipzig 1937.

² PAETOW, H.: 1. c.

Bearbeitung oder Bestrahlung. Die Beobachtung CHRISTOPH¹, daß die Gasbeladung der Metalloberfläche einen wesentlichen Einfluß auf den Nachstrom ausübt, konnte bestätigt werden. Insbesondere gibt es eine optimale Dicke der Oxydschicht auf dem Metall zur Erzeugung des Nachstroms, worauf schon TANAKA² hingewiesen hat. Wie man sieht, ist die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls von wesentlichem Einfluß auf den Nachstrom als die Art des Metalls selbst.

Die Ursache der Nachströme ist bis heute noch nicht bekannt. Wir konnten zeigen (I), daß die Gesamtzahl der emittierten Elektronen unabhängig von der Temperatur während der Emission ist, also ein Zusammenhang ähnlich dem der konstanten Lichtsumme in der Phosphoreszenz gilt. Mit diesem Ergebnis läßt sich die Deutung des Nachstromes als Feldemission nur schlecht vereinbaren. Außerdem haben wir UV-Bestrahlungen sowohl im Hochvakuum als auch in Luft von normalem Druck bei gleichzeitiger Einwirkung elektrischer Felder durchgeführt. Bei Variation der Feldstärke zwischen $+200$ V/cm und -200 V/cm ergab sich keine Änderung des Nachstromes gegenüber einer Bestrahlung ohne Feld. Damit ist gezeigt, daß nicht die von den Lichtquanten ausgelösten Photoelektronen die emittierenden Zentren erzeugen, sondern bereits die Quanten selbst. Eine Deutung des Nachstromes als MALTER-Effekt ist daher nicht möglich. Als Ursache des Nachstromes nahmen wir daher eine gehemmte exotherme Reaktion an der Metalloberfläche an, wobei die Reaktionszentren durch die Bearbeitung erzeugt werden. Die Reaktionswärme wird gelegentlich auf ein Elektron übertragen, das dann die Fähigkeit besitzt, das Metall zu verlassen. Durch eine plausible Annahme über die Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer der Zentren von der Aktivierungsenergie und der Temperatur konnten wir den zeitlichen Verlauf sowie die Temperaturabhängigkeit der Emission richtig beschreiben und die Aktivierungsenergien der Zentren berechnen.

Als elektronenliefernde Reaktion nahm KRAMER eine Phasenumwandlung³ des Metalls an. Da die Gasbeladung der Metalloberfläche von wesentlichem Einfluß auf den Nachstrom ist, schien uns eine Chemosorption von Gasen als Reaktion wahrscheinlicher. Durch die Bearbeitung oder den Beschuß mit Ionen, Elektronen oder Quanten wird die Gasbeladung stellenweise zerstört. Bei ihrer Wiederherstellung werden Adsorptionswärmen frei, die in der Größe der Austrittsarbeit der Elek-

¹ CHRISTOPH, W.: I. c.

² TANAKA, M.: I. c.

³ Vgl. auch E. HOUDREMONT und O. RÜDIGER [Naturwiss. **39**, 399 (1952)], die von einem Nachweis von magnetischen Umwandlungen mit dem Spitzenzähler im Bereich der Glühelctronenemission berichten. Gegen eine Phasenumwandlung sprechen Versuche von H. GOBRECHT und G. BARSCH [Z. Physik **132**, 129 (1952)], die mit Photoplatten arbeiteten.

tronen aus dem Metall liegen. Ferner zeigt der Nachstrom denselben zeitlichen Verlauf wie die Chemosorption¹, und die Aktivierungsenergien sind für beide Prozesse dieselben. Schließlich ist eine Emission von Elektronen bei chemischen Reaktionen schon lange bekannt² und neuerdings wieder Gegenstand von Untersuchungen³.

Ob bei der Bestrahlung mit Lichtquanten eine Desorption von Gasatomen und danach eine Readsorption, verbunden mit der beobachteten Elektronenemission, stattfindet, konnte jedoch nicht festgestellt werden. Im Hinblick auf seine Versuche mit Nichtmetallen wies KRAMER auf die enge Analogie der Emission mit der Phosphoreszenz hin. Fest steht jedenfalls, daß durch jede Behandlung der Oberfläche fester Körper, die Nachströme erzeugt, in einzelnen Zentren der Oberfläche für größere Zeitdauern Energiebeträge von einigen eV pro Zentrum gespeichert werden. Diese Energien werden bei Zufuhr von Aktivierungsenergien, die maximal 1,5 eV betragen, freigemacht und auf Elektronen übertragen, die dann die Fähigkeit besitzen, den Körper zu verlassen. Die Schwierigkeit bei der Untersuchung der Natur dieser Zentren liegt darin, daß nur auf jedes 10⁹-te Oberflächenatom ein solches Zentrum kommt.

6. Anhang.

Austrittsarbeit nach Bestrahlung.

Die Glühelctronenemission der Fig. 4, Kurve 1 folgt der RICHARDSON-Formel, wenn man für die Austrittsarbeit φ und für die Konstante A die Werte

$$\varphi = 0,62 \text{ eV}$$

$$A = 1 \cdot 10^{-17} \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2$$

einsetzt. Als emittierende Fläche wurde dabei die scheinbare, geometrische Oberfläche von 10 cm² eingesetzt. Eine im Vakuum mit UV bestrahlte frische Aluminiumfläche ergab dagegen die Werte

$$\varphi = 2,83 \text{ eV}$$

$$A = 25 \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2$$

die nahe bei den Werten für eine reine Aluminiumoberfläche im Vakuum liegen:

$$\varphi = 2,26 \text{ eV bis } 3,63 \text{ eV (entsprechend einer Grenzwellenlänge } \lambda = 5460 \text{ \AA bis } 3400 \text{ \AA für den Photoeffekt)}^4,$$

$$A: \text{ nicht gemessen, theoretischer Wert } A \approx 10^2 \text{ Amp/cm}^2 \text{ Grad}^2.$$

¹ SCHEUBLE, W.: Diss. T. H. Karlsruhe 1951.

² HABER, F., u. G. JUST: Ann. Phys. **30**, 411 (1909).

³ PAPROD, H., W. RATHJE u. J. N. STRANSKI: Z. Elektrochem. **56**, 409 (1952).

⁴ GERDING, H.: Z. phys. Chem. B **11**, 1 (1930).

Eine unbestrahlte frische Aluminiumfläche sowie eine in Wasserstoff bestrahlte Fläche (Fig. 5) ergaben ähnliche Werte. Eine Bestrahlung in Luft, die ein ähnliches Ergebnis wie eine Bestrahlung in Sauerstoff hatte, lieferte dagegen die niedrigen Werte für die Austrittsarbeit, wie sie oben angegeben wurden. Der zugehörige extrem niedrige Wert von A zeigt, daß diese Stellen niedriger Austrittsarbeit sich auf extrem kleine Bereiche, ja sogar einzelne Atome beschränken müssen.

Diese Erscheinung wurde z. B. auch an Silber beobachtet und scheint nicht auf bestimmte Metalle beschränkt zu sein. An Silber, das normalerweise eine Austrittsarbeit von etwa 4,4 eV hat¹, wurden je nach Oberflächenbeschaffenheit nach UV-Bestrahlung in Luft Werte der Austrittsarbeit von z. B. 0,87, 1,59 und 2,12 eV mit zugehörigen Werten für A von $0,8 \cdot 10^{-17}$, $3 \cdot 10^{-10}$ und $4 \cdot 10^{-8}$ Amp/cm² Grad² gemessen.

Eine zu diesen niedrigen Austrittsarbeiten an Metallen analoge Erscheinung findet KRAMER² bei Nichtmetallen, bei denen sich die langwellige Grenze nach der Erregung bis weit in das Ultrarot hinein verschiebt. Solche Änderungen der Lichtempfindlichkeit, wie sie bei Zählrohren schon häufig³ beobachtet wurden, wurde von B. GROSS⁴ auch bei Glas nach Gasentladungen gefunden.

Diese Stellen niedriger Austrittsarbeit brauchen jedoch nicht direkt zusammenzuhängen mit den Zentren für die Erzeugung des Nachstromes, denn der Nachstrom tritt auch bei solchen Oberflächen auf, die eine normale Austrittsarbeit zeigen. Daher soll eine Deutung des Auftretens von Stellen sehr niedriger Austrittsarbeit hier nicht versucht werden.

Herrn Prof. Dr. O. HAXEL möchte ich für sein lebhaftes Interesse am Fortgang der Arbeit und klärende Diskussionen meinen herzlichen Dank aussprechen. Die Messungen in Abschnitt 4a hat Herr Dr. M. DANOS im hiesigen Institut durchgeführt und mir seine Meßergebnisse dankenswerterweise überlassen.

Heidelberg, II. Physikalisches Institut der Universität.

¹ HERRING, C.: Rev. Mod. Phys. **21**, 185 (1949).

² KRAMER, J.: Z. Physik **133**, 629 (1952).

³ Vgl. z. B. LAUTERJUNG, K. H.: Naturwiss. **34**, 119 (1947). — NEUERT, H.: Z. Naturforsch. **3a**, 221 (1948).

⁴ GROSS, B.: Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaften in Berlin am 3. Oktober 1952. Vgl. auch SCHWARZ, H.: Z. Physik **134**, 540 (1953) sowie ARON, A.: Z. Physik **134**, 622 (1953).

Zur Deutung der optischen Konstanten der Alkalimetalle.

Von

HERWIG SCHOPPER.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 28. Februar 1953.)

Es wird gezeigt, daß sich die experimentellen und theoretischen Werte der optischen Konstanten der Alkalimetalle zur Übereinstimmung bringen lassen. Dies wurde bisher nur in unvollständiger und nicht befriedigender Weise erreicht. Die Zahl der freien Elektronen cm^3 und die Dämpfungskonstante der Elektronenbewegung können eindeutig und in einfacher Weise aus den experimentellen Werten bestimmt werden.

Für das Verständnis der Dispersion der Metalle ist das Verhalten der *Alkalimetalle* besonders interessant, da bei diesen die Eigenfrequenzen der gebundenen Elektronen weit im Ultraviolett liegen, so daß man es nur mit *freien Elektronen* zu tun hat. Die vollständigsten Messungen der optischen Konstanten der Alkalimetalle wurden von IVES und BRIGGS^{1,2} ausgeführt. Diese Autoren vergleichen die experimentell gefundenen optischen Konstanten von Kalium¹ mit theoretischen Kurven, die von KRONIG³ berechnet wurden (Fig. 1, Kurve 2). Dabei wurde die experimentell ermittelte statische Leitfähigkeit σ_0 ($\sigma_0 = 1,35 \cdot 10^{17}$ CGS-Einh. $\cong 4,50 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) und eine aus σ_0 und der Dichte abgeleitete Konstante $\delta = 4,11 \cdot 10^{12} \text{sec}^{-1}$ benutzt. IVES und BRIGGS¹ verbessern die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie dadurch, daß sie $\delta = 2,9 \cdot 10^{12} \text{sec}^{-1}$ setzen und σ_0 unverändert lassen (Fig. 1, Kurve 3). Überlegt man sich die physikalische Bedeutung dieser Anpassung, dann zeigt sich, daß sie nicht sinnvoll ist: Aus der Theorie^{4,5} ergeben sich nämlich folgende Zusammenhänge⁶:

$$\sigma_0 \delta = N_F \frac{e^2}{2\pi m} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{g}{2\pi m} \quad (1)$$

¹ IVES, H. E., u. H. B. BRIGGS: J. Opt. Soc. Amer. **26**, 238 (1936).

² IVES, H. E., u. H. B. BRIGGS: J. Opt. Soc. Amer. **27**, 181, 395 (1937).

³ KRONIG, R. DE L.: Nature, Lond. **133**, 211 (1934).

⁴ FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle. Berlin 1936. — KRONIG, R. DE L.: Proc. Roy. Soc. Lond. **124**, 409 (1929); **133**, 255 (1931).

⁵ KRONIG, R. DE L.: Proc. Roy. Soc. Lond. **133**, 264 (1931).

⁶ $\sigma_0 \delta$ hängt nicht von g ab, da $\delta \sim g$ und $\sigma_0 \sim 1/g$ ist.

(N_F = Zahl der freien Elektronen/cm³; e = Elementarladung; m = Elektronenmasse; g = Dämpfungskonstante¹ der Elektronenbewegung). Eine Verkleinerung von δ bedeutet daher eine verminderte Dämpfung der Elektronenbewegung und *gleichzeitig eine dazu proportionale Verminderung der Elektronenzahl* (σ_0 wird konstant gehalten!). Für diese Proportionalität liegen jedoch keine Gründe vor. Überdies kann bei diesem Vorgehen von IVES und BRIGGS nicht erklärt werden, warum der experimentell gefundene Brechungsindex für $\lambda > 400$ m μ etwa um den Faktor 10 größer ist als der berechnete.

Physikalisch sinnvoller ist es daher, *beide* Konstanten $\sigma_0\delta$ und δ *unabhängig voneinander* so zu wählen, daß die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt wird.

Zu diesem Zweck können die Näherungsgleichungen

$$n^2 - k^2 - 1 = -2\sigma_0\delta/\varepsilon_0 v^2, \quad (2)$$

$$2nk = (2\sigma_0\delta/\varepsilon_0 v^2) \cdot \delta/v \quad (3)$$

benutzt werden. Man erhält sie aus den strengen Gleichungen², indem man auf deren rechten Seiten im Nenner $v^2 + \delta^2$ ersetzt durch v^2 . Dies ist für optische Frequenzen erlaubt, da dann $v^2 \gg \delta^2$ gilt ($\delta^2 \approx 9 \cdot 10^{26} \text{ sec}^{-2}$, $v^2 \approx 25 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$ für sichtbares Licht).

Der *Schnittpunkt* der n - und k -Kurve liegt bei der Frequenz

$$v_s = \sqrt{2\sigma_0\delta/\varepsilon_0}. \quad (4)$$

Zufolge (1) hängt er nur von N_F , nicht dagegen von g ab. Daher kann man umgekehrt aus der Schnittpunktfrequenz mit Hilfe von (1) und (4) ohne weiteres die Zahl der freien Elektronen/cm³ gewinnen.

Außer N_F kann aber auch die *Dämpfungskonstante* g bestimmt werden. Dazu betrachten wir zunächst den Frequenzbereich $v < v_s$. (Wellenlänge größer als λ_s .) Aus (2) und (3) folgt dann (vgl. Fig. 1) $n^2 \ll k^2$ und aus (2) wird

$$k^2 + 1 \approx 2\sigma_0\delta/\varepsilon_0 v^2. \quad (5)$$

Der ansteigende Ast der k -Kurve wird also durch N_F allein festgelegt, d.h. g kann daraus nicht gewonnen werden.

Der Brechungsindex dagegen hängt zufolge (3) von N_F und auch von δ ab. Daher kann aus den experimentell gefundenen Werten von n (bei bekanntem k) die Dämpfungskonstante aus (3) unter Zuhilfenahme

¹ g hat die Dimension Kraft/Geschwindigkeit.

² KRONIG, R. DE L.: Proc. Roy. Soc. Lond. **133**, 264 (1931).

von (5) bestimmt werden. n ist praktisch konstant und kann daher experimentell verhältnismäßig sicher ermittelt werden¹.

Analoge Betrachtungen gelten für den Frequenzbereich $\nu \gg \nu_s$, in dem $k^2 \ll n^2$ gilt. Die Rollen von n und k sind dann vertauscht. n hängt nur von N_F , k von N_F und g ab. Da die Messungen bei kurzen Wellenlängen jedoch schwieriger auszuführen sind, ist für die Auswertung der Bereich $\nu < \nu_s$ besser geeignet.

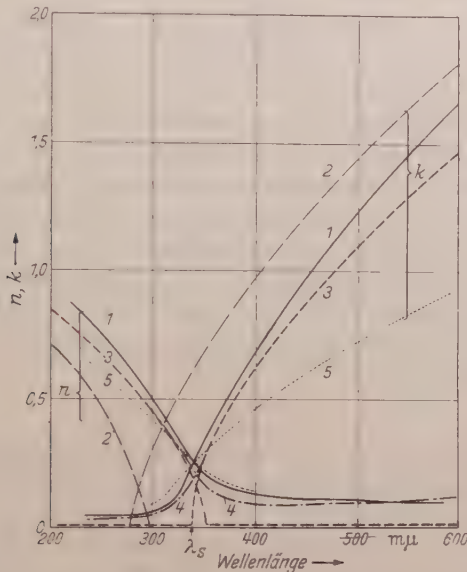


Fig. 1. Die optischen Konstanten von Kalium. Kurve 1: Experimentelle Werte nach IVES und BRIGGS. Kurven 2—4: Berechnet nach Gl. (2) und (3) mit den Konstanten: Kurve 2: $2\sigma_0\delta/\epsilon_0 = 110 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$, $\delta = 4,11 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ (KRONIG). Kurve 3: $2\sigma_0\delta/\epsilon_0 = 77 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$, $\delta = 2,9 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ (IVES und BRIGGS). Kurve 4: $2\sigma_0\delta/\epsilon_0 = 77 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$, $\delta = 35 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Kurve 5: Berechnet nach Gl. (7) und (8) mit $2\sigma_0\delta/\epsilon_0 = 115 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$, $\delta = 165 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ (Wechselwirkung berücksichtigt).

Bei der hier angegebenen Art, die Konstanten zu bestimmen, erhält man diese auf direktem Wege. Ein umständliches Suchen der geeigneten Werte durch Probieren ist nicht nötig.

Man erhält für Kalium² aus den experimentell bestimmten optischen Konstanten $\nu_s = 8,8 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, $2\sigma_0\delta/\epsilon_0 = 77 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$, $\delta = 35 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ und $N_F = 0,95 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Damit ergibt sich die Kurve 4 der Fig. 1, die mit der experimentell ermittelten Kurve in befriedigender Weise

¹ Auch aus dem Wert, den n und k beim Schnittpunkt besitzen, könnte δ gefunden werden, denn es gilt dann ($n_s = k_s$):

$$2n_s^2 \nu_s = \delta. \quad (6)$$

Doch ist dieses Vorgehen weniger geeignet, da sich schon kleine Meßfehler relativ stark auswirken.

² IVES, H. E., u. H. B. BRIGGS: J. Opt. Soc. Amer. 26, 238 (1936).

übereinstimmt. Insbesondere stimmen jetzt auch die n -Werte für $\lambda > 400 \text{ m}\mu$ und die k -Werte für $\lambda < 300 \text{ m}\mu$ überein, im Gegensatz zur Anpassung, die von IVES und BRIGGS¹ vorgenommen wurde, bei der die berechneten n -Werte etwa um einen Faktor 10 zu klein sind (vgl. Fig. 1, Kurve 3).

In analoger Weise wurden die experimentellen Werte der optischen Konstanten² für die übrigen Alkalimetalle ausgewertet. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt. In der vorletzten Spalte ist die Zahl der freien Elektronen pro Atom angegeben. Daß dieses Verhältnis kleiner als 1 ist, kann quantentheoretisch verstanden werden³.

In der letzten Spalte ist das Verhältnis der optisch bestimmten Dämpfungskonstante δ_{opt} zu derjenigen, die aus der statischen Leitfähigkeit berechnet werden kann δ_{stat} , angegeben. Auf eine ausführliche Diskussion über das Zustandekommen dieser großen Werte von $\delta_{\text{opt}}/\delta_{\text{stat}}$ soll hier verzichtet werden. Die dazu von KRONIG⁴ und SEITZ⁵ gemachten Deutungsvorschläge sind nicht vollständig befriedigend, da sie zum Teil im Widerspruch mit anderen Beobachtungstatsachen stehen. Bemerkenswert erscheint es, daß das Verhältnis $\delta_{\text{opt}}/\delta_{\text{stat}}$ etwa mit der Ordnungszahl Z der Metalle zunimmt.

Tabelle 1.

	$2\sigma_0 \delta/\epsilon_0$	N_F	δ_{opt}	N_F/N_{Atom}	$\delta_{\text{opt}}/\delta_{\text{stat}}$
Na	$184 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	$32 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$	0,9	6
K	$77 \cdot 10^{28}$	$0,95 \cdot 10^{22}$	$35 \cdot 10^{12}$	0,72	9
Rb	$56 \cdot 10^{28}$	$0,69 \cdot 10^{22}$	$85 \cdot 10^{12}$	0,65	16
Cs	$46 \cdot 10^{28}$	$0,57 \cdot 10^{22}$	$150 \cdot 10^{12}$	0,66	20

Zum Schluß soll noch untersucht werden, ob die *Wechselwirkung der Elektronen* untereinander einen Einfluß ausübt oder nicht. Die Gln. (2) und (3) sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß auf der linken Seite der Dispersionsgleichung $\epsilon - 1$ steht, d. h. die Wechselwirkung der Elektronen wird vernachlässigt. Es scheint bisher nicht möglich zu sein, durch theoretische Überlegungen endgültig zu entscheiden, ob dies erlaubt ist oder nicht⁶. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung müßte $\epsilon - 1$ durch $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ ersetzt werden. An Stelle von (2) und (3)

¹ IVES, H. E., u. H. B. BRIGGS: J. Opt. Soc. Amer. **26**, 238 (1936).

² IVES, H. E., u. H. B. BRIGGS: J. Opt. Soc. Amer. **27**, 184, 395 (1937).

³ FRÖHLICH, H.: Elektronentheorie der Metalle. Berlin 1936. — KRONIG, R. DE L.: Proc. Roy. Soc. Lond. **124**, 409 (1929); **133**, 255 (1931).

⁴ KRONIG, R. DE L.: Proc. Roy. Soc. Lond. **133**, 264 (1931).

⁵ SEITZ, F.: The modern theory of solids, S. 652. London 1940.

⁶ DARWIN, D.: Nature, Lond. **133**, 62 (1934). — MOTT, N. F., u. C. ZENER: Proc. Cambridge Phil. Soc. **30**, 249 (1934).

erhält man dann

$$n^2 - k^2 - 1 = - \frac{2\sigma_0 \delta \epsilon_0}{v^2 + \frac{1}{3} \cdot 2\sigma_0 \delta / \epsilon_0}, \quad (7)$$

$$2nk = \frac{(2\sigma_0 \delta / \epsilon_0) v \delta}{(v^2 + \frac{1}{3} \cdot 2\sigma_0 \delta / \epsilon_0)^2}. \quad (8)$$

Für die Schnittpunktfrequenz gilt dann nicht mehr die Gl. (4) sondern:

$$v_s^2 = \frac{2}{3} \cdot 2\sigma_0 \delta / \epsilon_0. \quad (9)$$

Der Vergleich zwischen Experiment und Theorie wird auch in diesem Falle so durchgeführt, daß zunächst mit Hilfe von (9) $2\sigma_0 \delta$ und damit aus (8) δ bestimmt wird. Für Kalium erhält man die Werte $2\sigma_0 \delta / \epsilon_0 = 115 \cdot 10^{28} \text{ sec}^{-2}$ und $\delta = 165 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Damit ergibt sich die Kurve 5 der Fig. 1, die mit den experimentellen Werten nicht verträglich ist. Man gelangt daher zu der Folgerung, daß die Wechselwirkung der Elektronen zu vernachlässigen ist.

Herrn Professor FLEISCHMANN bin ich für anregende Diskussionen und Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Die Winkelverteilung und Ausbeute von Kernphotoprotonen zwischen 20 und 60 MeV aus Be, C, Cu und Pb bei 150 MeV γ -Strahlenergie*.

Von

H. HENDEL.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 2. März 1953.)

In der vorliegenden Arbeit wurde der Kernphotoeffekt an Be, C, Cu und Pb bei 150 MeV Maximalenergie des γ -Strahles untersucht. Zusammenfassend ergeben sich folgende Resultate:

1. Die Winkelverteilungskurven der Photoprotonen zwischen 20 und 60 MeV steigen vom Meßwert für 125° kontinuierlich an und erreichen bei etwa 45° einen maximalen Wert, um dann für kleine Winkel zwischen γ -Strahl und Protonenaustrittsrichtung wieder langsamer abzufallen.
2. Der Anstieg der Winkelverteilungskurven vom Wert für 90° zum Maximalwert ist für 50 MeV-Protonen etwa 1,5mal so groß wie für 30 MeV-Protonen. Ebenso ist der Abfall vom Meßwert für 90° zu dem für 125° etwa 2mal so stark für die schnellen Protonen, welche also bevorzugt in γ -Strahlrichtung emittiert werden.
3. Das Maximum der Winkelverteilungskurve verschiebt sich mit wachsender Protonenenergie in Richtung kleinerer Austrittswinkel.
4. Während die Winkelverteilung der Photoprotonen für Be, C und Cu sehr ähnlich ist, wurde für das schwere Pb eine isotropere Winkelverteilung gefunden.
5. Der Wirkungsquerschnitt für 30- und 50 MeV-Protonen ist proportional zu Z .

I. Einführung.

Kernphotoreaktionen sind seit 1934 bekannt. In diesem Jahre entdeckten SZILARD und CHALMERS¹ die Kernumwandlung $\text{Be}^9(\gamma, n)\text{Be}^8$. CHADWICK und GOLDBABER² untersuchten diese Reaktion sorgfältiger und fanden weiter die Deuteronen-Photoreaktion $\text{H}^2(\gamma, n)\text{H}^1$. Beide Umwandlungen wurden hervorgerufen von den 2,62 MeV- γ -Strahlen des ThC'' . Die 17,6 MeV- γ -Strahlung der Reaktion $\text{Li}^7(p, \gamma)\text{Be}^8$ ermöglichte die Untersuchung der Kernphotoreaktionen an den übrigen Elementen, welche eine größere Energiezufuhr benötigen. Es zeigte sich, daß außer Neutronen auch Protonen, Deuteronen und α -Teilchen in Kernphotoreaktionen frei werden. Die Winkelverteilung dieser sekundären Reaktionsprodukte steht bei geringen γ -Strahlenergien (bis etwa 20 MeV) in Übereinstimmung mit der aus dem Zwischenkernmodell berechneten isotropen Winkelverteilung. (Der Zwischenkern unter-

* Auszug aus der Münchener Dissertation des Verfassers.

¹ SZILARD, L., u. T. A. CHALMERS: Nature, Lond. **134**, 494 (1934).

² CHADWICK, J., u. M. GOLDBABER: Proc. Roy. Soc. Lond. **151**, 479 (1935).

scheidet sich in diesem Falle nur durch den Anregungszustand vom ursprünglichen Kern.) Ebenso deutet die Energieverteilung der ausgesandten Neutronen und Protonen auf die Bildung eines Zwischenkernes hin. Das Verhältnis von Neutronen- zu Protonenausbeute stimmt für Cu bei 24 MeV-Bremsstrahlung nach den Messungen von BYERLY und STEPHENS¹ überein mit den Ergebnissen einer Berechnung von WEISSKOPF und EWING², welche auf dem Zwischenkernmodell beruht. HIRZEL und WÄFFLER³ fanden für das Verhältnis von Protonen- zu Neutronenausbeute für 17,6 MeV- γ -Strahlung ein Ergebnis, das nicht mit der Bildung eines Zwischenkernes zu vereinbaren ist.

In den letzten zwei Jahren wurde schließlich die Winkel- und Energieverteilung schneller Photoprotonen aus Reaktionen im Bremsstrahlungsspektrum von über 100 MeV Maximalenergie gemessen. Winkel- und Energieverteilung dieser Protonen stehen im Gegensatz zu den Voraussetzungen auf Grund eines Zwischenkernmodells, da eine anisotrope Winkelverteilung gefunden wurde und Protonen mit Energien, die etwa gleich der halben γ -Strahlmaximalenergie sind, relativ häufig vorkommen. Experimente dieser Art sind insbesondere von LEVINTHAL und SILVERMAN⁴, WALKER⁵, KIKUCHI⁶ und KECK⁷ ausgeführt worden. LEVINTHAL und SILVERMAN untersuchten mit Proportionalzählrohren die Winkelverteilung der Protonen. Sie fanden für 10 MeV-Protonen isotrope Verteilung, für 40 MeV-Protonen Zunahme des differentiellen Wirkungsquerschnittes in γ -Strahlrichtung. Die Messungen der beiden Autoren reichen nur bis zu Winkeln von 45° (zwischen γ -Strahl- und Protonenaustrittsrichtung). Der Wirkungsquerschnitt für 90° zum γ -Strahl ergibt sich proportional zu Z . WALKER beobachtete (γ , p)-Reaktionen an C bei 195 MeV γ -Strahlmaximalenergie. Nach seinen Messungen nimmt die Ausbeute an Protonen mit abnehmendem Winkel zwischen γ -Strahl und Protonen-Emissionsrichtung zu. KIKUCHI arbeitete mit γ -Strahlenergien zwischen 150 und 300 MeV, d.h., er beschäftigte sich hauptsächlich mit den Vorgängen oberhalb des Schwellenwertes für die Mesonenerzeugung. Seine Winkelverteilungskurve zeigt ein Maximum bei ungefähr 45° und fällt für kleine Winkel zwischen γ -Strahl- und Protonenaustrittsrichtung wieder ab, während WALKER kein Maximum fand. Die Atome, an welchen die Photoreaktion hervorgerufen wird, sind bei den Untersuchungen KIKUCHIs die Atome der photographischen Emulsion. Daher sind diese Messungen mehr qualitativer als quantitativer

¹ BYERLY, P. R., u. W. E. STEPHENS: Phys. Rev. **81**, 473 (1951).

² WEISSKOPF, V., u. D. H. EWING: Phys. Rev. **57**, 472 (1940).

³ HIRZEL, O., u. H. WÄFFLER: Helv. phys. Acta **20**, 373 (1947).

⁴ LEVINTHAL, C., u. A. SILVERMAN: Phys. Rev. **82**, 822 (1951).

⁵ WALKER, D.: Phys. Rev. **81**, 634 (1951); **84**, 149 (1951).

⁶ KIKUCHI, S.: Phys. Rev. **86**, 41 (1952).

⁷ KECK, J. C.: Phys. Rev. **85**, 410 (1952).

Art, da erst die Kenntnis der relativen Wirkungsquerschnitte und der relativen Winkelverteilung für alle in der photographischen Schicht vorkommenden Atome die Zuordnung dieser Meßwerte zu einer bestimmten Atomart ermöglichen würde. KECK untersuchte mit Szintillationszählern (γ , p)-Reaktionen im Protonenenergiebereich von 100 bis 200 MeV. Er fand für 100 MeV-Protonen ein Maximum der Winkelverteilungskurve bei etwa 45° . Der Wirkungsquerschnitt für 130 MeV-Protonen ist, nach KECKs Messungen, proportional zu Z . Eine ausführliche Literaturübersicht der Photoreaktionen an schweren Elementen befindet sich in der zusammenfassenden Arbeit von EYGES¹.

Die geringe Anzahl experimenteller Arbeiten über den Kernphotoeffekt ließen es wünschenswert erscheinen, Kernphotoeffekte bei mittleren Energien, also unterhalb des Mesonenschwellenwertes, an leichten, mittleren und schweren Elementen zu untersuchen. Insbesondere sollte der Verlauf der Winkelverteilungskurve der sekundären Reaktionsprodukte gemessen werden, um die Frage nach dem Auftreten eines Maximums (bei etwa 45°) beantworten zu können.

II. Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung des Kernphotoeffektes, d.h. der Winkel- und Energieverteilung derjenigen Teilchen, die von den Atomkernen eines mit γ -Strahlung beschossenen Elementes ausgesandt werden, sind mehrere Versuchsanordnungen möglich. Die einfachste Anordnung ruft die Kernphotoreaktion an solchen Atomen hervor, die normalerweise schon im Nachweisgerät vorhanden sind, z. B. an den C-Atomen in der Gelatine der photographischen Emulsion oder den H²- oder N-Atomen in der Füllung einer WILSON-Kammer. Kernemulsion oder WILSON-Kammer werden der γ -Strahlung ausgesetzt; die Reaktion findet in der Schicht oder der Kammerfüllung statt, und wird hier auch registriert. Eine zweite Methode ist die, eine Platte des zu untersuchenden Elementes in den γ -Strahl zu bringen und die aus dieser dünnen Platte austretenden sekundären Partikel in Nachweisgeräten aufzufangen, welche im Halbkreis unter verschiedenen Winkeln um diese Platte, dem sog. „Target“ (dem Ziel des γ -Strahls), angeordnet werden. Als Nachweisgeräte dienen entweder die verschiedenen elektrischen Proportionalzähler oder die photographische Emulsion. Die bei der ersten Methode auftretenden Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Austrittswinkels der Partikel, d. h. des Winkels zwischen der Flugrichtung des neuentstandenen Reaktionsproduktes und dem primären γ -Strahl, sind bei außerhalb des Targets angeordnetem Nachweisgerät nicht vorhanden, da auf Kosten der Ausbeute und unter Verlust der energiearmen Teilchen

¹ EYGES, L.: Phys. Rev. 86, 325 (1952).

eine fast beliebig genaue Festlegung der Winkel möglich ist. Im Gegensatz hierzu gibt jedoch die erste Anordnung auch Partikel geringer Energie wieder, welche bei außerhalb des Targets aufgestellten Nachweisinstrumenten in dem Absorber zwischen Target und Nachweisgerät durch Absorption der Messung entzogen werden können. Der Vollständigkeit halber sei eine weitere, dritte Methode erwähnt. Setzt man ein völlig reines Element, besser noch ein Isotop, längere Zeit einem starken γ -Strahl aus, so lassen sich durch analytische Verfahren die Mengen der in dem anfänglich reinen Element durch Kernphotoeffekt entstandene Elemente bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine etwa 1 mm starke Platte des zu untersuchenden Elementes dem γ -Strahl des Elektronensynchrotrons des Massachusetts Institute of Technology ausgesetzt. In diesem dünnen Target finden Kernreaktionen $A_z^a(\gamma, n) B_z^{a-1}$, $A_z^a(\gamma, p) B_z^{a-1}$ usw. statt, deren sekundäre Reaktionsprodukte in Kodak-N.T.B.-Kernplatten (200 μ) aufgefangen wurden, welche in einem Kreis mit dem Target als Mittelpunkt aufgestellt waren. Aus Korndichte und Reichweite der so erhaltenen Partikelspuren wurden Art¹ und Energie² der sekundären Teilchen bestimmt. Die Gesamtenergie der Teilchen, die als Protonen identifiziert wurden, ergab sich durch Addition der Energieverluste im Target, im Luftzwischenraum zwischen Target und Kernplatte und in der Lichtschutzschicht der Photoplatte zu der der gefundenen Spurlänge des Protons entsprechenden Energie. Die Winkelverteilung der in den Kernphotoreaktionen entstandenen Protonen erhält man aus der Anzahl der Spuren in den unter verschiedenen Winkeln aufgestellten Photoemulsionen. Zu diesem Zweck wurden für jedes Element insgesamt etwa 200 Spuren ausgemessen. Zur Untersuchung der Energieabhängigkeit der Winkelverteilung wurden die Protonen in zwei Energiebereiche von 20 bis 40 MeV und von 40 bis 60 MeV eingeteilt. Im folgenden wurden Protonen des ersteren Bereiches kurz als 30 MeV-Protonen, die des zweiten als 50 MeV-Protonen bezeichnet, da vorausgesetzt werden kann, daß innerhalb dieser Energiebereiche keine sprunghafte Änderung der Winkelverteilung stattfindet.

Zur Berechnung des Wirkungsquerschnittes benötigt man eine Maßzahl für die auf das Target auffallende Strahlungsintensität. Zur Angabe der Intensität des Synchrotron-Bremsspektrums wird eine „Äquivalente Quantenzahl“ Q definiert als

$$Q = \frac{\text{Totaler Energiefluß im } \gamma\text{-Strahl}}{\text{Maximale Energie der Elektronen im Synchrotron}}.$$

¹ LATTES, C. M. G., G. P. S. OCCHIALINI u. C. F. POWELL: Nature, Lond. **160** 486 (1947).

² LATTES, C. M. G., G. P. S. OCCHIALINI u. C. F. POWELL: Proc. Phys. Soc. Lond. **61**, 173 (1948).

Der Energiefluß im γ -Strahl wurde mit einer Victoreen-Fingerhutkammer gemessen. Der differentielle Wirkungsquerschnitt $dq/d\Omega$ in Abhängigkeit von $dn/d\Omega$, der Zahl der pro Raumwinkeleinheit austretenden sekundären Protonen, ergibt sich damit zu

$$dq/d\Omega = \frac{A}{Q x N_0 d} \cdot dn/d\Omega.$$

Es bedeuten A das Atomgewicht, x die Targetstärke, N_0 die LOSCHMIDTSCHE Zahl und d die Dichte des Targets.

III. Ergebnisse und ihre Deutung.

1. Die Form der Winkelverteilungskurve.

Alle Winkelverteilungskurven der Photoprotonen steigen vom Meßwert für 125° kontinuierlich an, durchlaufen einen Wendepunkt und erreichen bei 40 bis 45° den maximalen Wert, um dann wieder etwas langsamer abzufallen (vgl. Fig. 4, 4 und 5).

Diese Form der Winkelverteilungskurve erlaubt es nun, Schlüsse zu ziehen auf den Mechanismus der Aufnahme eines energiereichen Photons in den Kern mit darauffolgender Emission eines schnellen Protons. Zwei Wege zur Erklärung dieser Reaktion sind naheliegend: 1. Aufnahme des Photons in den Kern, Verteilung der Energie des Photons auf alle Nukleonen im Kern unter Bildung eines angeregten Zwischenkernes von kurzer Lebensdauer und anschließende Abgabe eines Protons, falls sich zufällig eine genügend große Energie auf einem Proton angesammelt haben sollte. 2. Direkte Wechselwirkung des Photons mit einem Proton des Kerns.

Da das erstgenannte Zwischenkernmodell eine isotrope Winkelverteilung ergeben würde (gleiche Wahrscheinlichkeit für jedes Nukleon, einen Energieüberschuß zu erlangen), kommt es für die Erklärung der hier vorliegenden Winkelverteilung nicht in Frage. Mit Annahme einer direkten Wechselwirkung führte LEVINGER¹ Rechnungen durch für ein Modell, das in der Mitte liegt zwischen dem Zwischenkernmodell und einem Modell, in dem die Nukleonen des Kerns keine Wirkung aufeinander ausüben. Dieses sog. Deuteronenmodell besteht aus je einem, nahe beieinanderliegenden Neutron und Proton, während alle anderen Nukleonen des Kerns sich paarweise in großem Abstand befinden. Die hier vorliegenden Messungen zeigen nun keine sehr gute Übereinstimmung mit LEVINGERS Theorie. Die Lage des Maximums ergibt sich experimentell bei kleineren Winkeln, als aus dieser Theorie hervorgeht. Der Anstieg der Kurve vor dem Maximum ist geringer als nach LEVINGERS Rechnungen, die einen etwa symmetrischen Verlauf der Winkelverteilungskurve in bezug auf das Maximum ergeben. Da WALKER nur

¹ LEVINGER, J. S.: Phys. Rev. **84**, 43 (1951).

sehr wenig Meßpunkte angibt und LEVINTHAL und SILVERMAN bei 45° aufhörten zu messen, kann dieses Ergebnis nur mit der Winkelverteilung von KIKUCHI verglichen werden. Die Lage des Maximums in KIKUCHIS Kurve stimmt mit der hier gefundenen überein.

2. Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Protonenenergie.

Bei der Betrachtung der Winkelverteilungskurve entsteht die Frage, ob sich ein Zusammenhang zwischen der Steigung dieser Kurve und der Protonenenergie aufzeigen läßt. Berechnet man für die vier untersuchten Elemente das Verhältnis des Wirkungsquerschnittes für den Maximalwert bei etwa 45° zu dem Wert bei 90° , und ebenso das Verhältnis Maximalwert zu dem Wert bei 125° , so ergibt sich folgendes:

MeV	q_{\max}/q_{90°		q_{\max}/q_{125°	
	Be, C, Cu	Pb	Be, C, Cu	Pb
30	1,8	1,5	5,8	2,1
50	2,5	2,3	18	6

Der Anstieg vom Wirkungsquerschnitt für 90° zum Maximalwert ist also für die schnellen Protonen etwa 1,5mal so groß wie für die langsamen. Ebenso ist der Abfall vom Meßwert für 90° zu dem für 125° etwa 2mal so stark für die schnellen Protonen. Diese Zusammenhänge sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

3. Abhängigkeit der Winkelverteilung von Z .

Die folgende Fig. 1 zeigt die Winkelverteilungskurven (normiert auf 1 für 90°) für die beiden Energiegruppen der vier untersuchten Elemente. Nach dieser Darstellung ist sowohl für die schnellen als auch die langsamen Protonen die Winkelverteilung des Elementes Pb isotroper als die von Be, C und Cu. Die Erklärung dieses Effektes dürfte folgende sein: In einem sehr großen Atom wird es häufig vorkommen, daß ein durch ein Photon innerhalb des Atomkerns angestoßenes, schnelles Proton in diesem Kern an anderen Nukleonen gestreut wird, und daher den Kern nicht in seiner ursprünglichen Richtung verläßt. Die Wirkung dieser Streuung ist eine mehr isotrope Verteilung der austretenden Protonen.

4. Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von Z .

Die gemessenen Wirkungsquerschnitte für 90° sind in folgender Fig. 2 aufgetragen gegen die Kernladung Z . Wie zu erwarten, ergibt sich annähernd Proportionalität zwischen q_{90° und Z , d.h., der Wirkungsquerschnitt für die Emission schneller Protonen steigt mit wachsender

Anzahl der Protonen im Kern. Die Steigung der Geraden ist bei logarithmischer Darstellung 0,98 für 30 MeV-Protonen und 0,90 für 50 MeV-Protonen. LEVINTHAL und SILVERMAN fanden für die gleiche Kurve eine Steigung von 0,91 für 40 MeV-Protonen. Die hier gefundenen absoluten

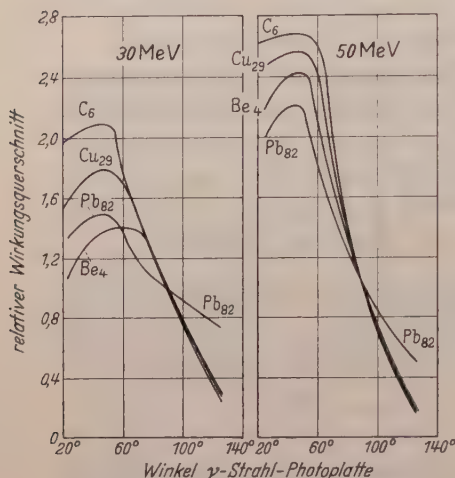


Fig. 1. Abhängigkeit der Winkelverteilung der Photoprotonen von Z .

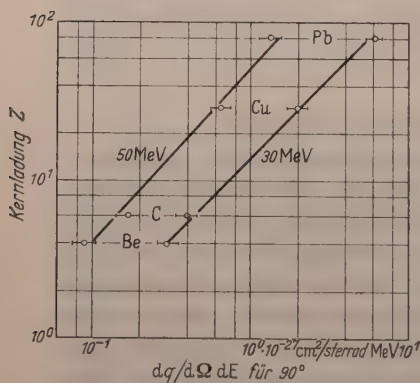


Fig. 2. Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes bei 90° von Z .

Wirkungsquerschnittswerte müssen mit 1,35 multipliziert werden, um den Werten LEVINTHALs und SILVERMANs zu entsprechen.

5. Vergleich der gemessenen Winkelverteilungskurven mit denen anderer Autoren.

Eine Betrachtung der hier gefundenen Winkelverteilungskurven legt die Frage nach der Form dieser

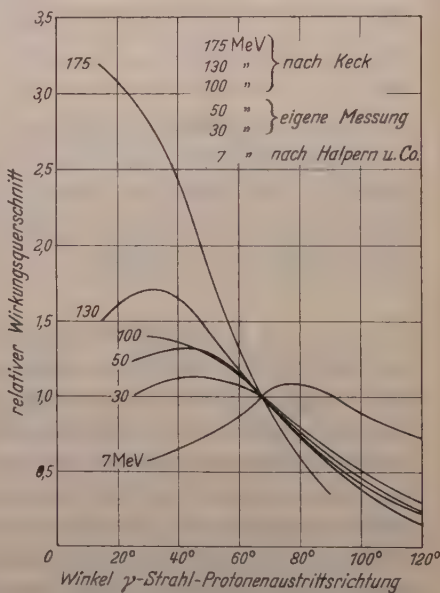


Fig. 3. Vergleich der gemessenen Winkelverteilungskurven mit denen anderer Autoren.

Kurven bei anderen Energien der Protonen nahe. In der Fig. 3 sind deshalb die Winkelverteilungskurven für Photoprotonen von 175, 130 und 100 MeV nach KECK und die Kurven für Protonen von etwa 7 MeV nach den Messungen von HALPERN, MANN und ROTHMAN¹ mit den eigenen Kurven für 30 und 50 MeV verglichen. Zu diesem Zweck sind alle

¹ HALPERN, I., A. K. MANN u. M. ROTHMAN: Phys. Rev. **87**, 164 (1952).

Messungen auf $67,5^\circ$ normalisiert. Wie die Figur zeigt, wandert das Maximum mit steigenden Protonenenergien in Richtung kleinerer Winkel.

In den folgenden Fig. 4 und 5 wird die Frage nach dem Verlauf der Winkelverteilungskurve für eine bestimmte Protonenenergie noch einmal

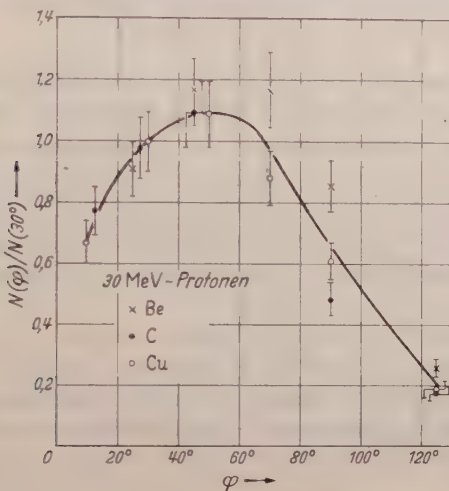


Fig. 4. Winkelverteilungskurve für 30 MeV-Protonen aus Be, C und Cu.

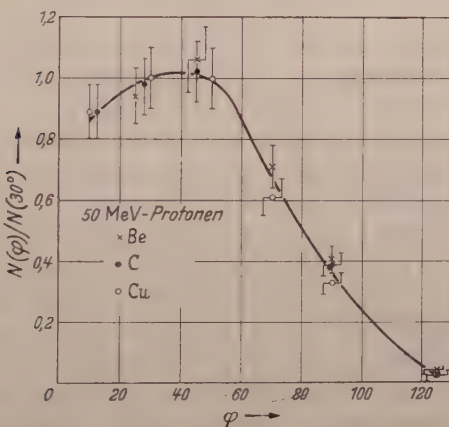


Fig. 5. Winkelverteilungskurve für 50 MeV-Protonen aus Be, C und Cu.

aufgegriffen. Die Darstellungen zeigen die Zahl der Protonen, die unter einem bestimmten Winkel (φ) austreten, normiert auf die Protonenzahl für den Winkel von 30° zwischen γ -Strahl und Protonenaustrittsrichtung. Diese Normierung wurde gewählt, um den Verlauf der Kurve bei Winkeln kleiner als 45° deutlich hervortreten zu lassen, da, wie schon erwähnt wurde, die Messungen von LEVINthal und SILVERMAN für 40 MeV-

Protonen nur Winkel größer als 45° umfassen, und WALKER für 70 MeV-Protonen zu wenig Meßpunkte aufnahm, so daß in diesem Energiebereich die Form der Winkelverteilungskurve für Winkel die kleiner als 45° sind, noch nicht feststeht. Wie die Figuren zeigen, verschiebt sich das Maximum der Winkelverteilungskurve mit wachsender Protonenenergie in Richtung kleinerer Austrittswinkel.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Sommer des Jahres 1951 während eines halbjährigen Studienaufenthaltes im Rahmen des „Foreign Student Summer Project“ im Synchrotronlabor des Massachusetts Institute of Technology ausgeführt. Den Komiteemitgliedern des „F.S.S.P.“, sowie allen Angehörigen der Synchrotronarbeitsgruppe spreche ich für ihre freundliche Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aus, insbesondere Herrn Professor Dr. B. T. FELD für die Anregung zu dieser Arbeit.

Die Auswertung der Kernphotoplaten erfolgte im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. G. JOOS, der mir die Institutsmittel zur Auswertung zur Verfügung stellte und mich dabei und bei der theoretischen Deutung laufend beriet.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Der Anteil der Wärmestrahlung bei Wärmeleitungsvorgängen.

Von
L. GENZEL.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 4. März 1953.)

Es werden die physikalisch-mathematischen Beziehungen für den Energiestrom und den Temperaturverlauf bei solchen eindimensionalen Wärmeleitungsvorgängen berechnet, bei denen die Strahlung des Materials selbst sowie die Einstrahlung von Begrenzungsflächen bedeutsam gegenüber der „echten Wärmeleitung“ in Erscheinung tritt.

A. Einleitung.

Die klassische Theorie der Wärmeleitung beschreibt einen an sich sehr komplizierten physikalischen Vorgang auf Grund der Erfahrung durch eine relativ einfache Differentialgleichung, welche im eindimensionalen, zeitlich stationären Fall die Form

$$\Phi_L = -\kappa_L \frac{dT}{dz} \quad (1)$$

hat. Der Proportionalitätsfaktor κ_L ist eine Materialkonstante und heißt Wärmeleitungskoeffizient. Er wird gewöhnlich als temperaturunabhängig angenommen, was innerhalb gewisser Temperaturbereiche auch zutrifft. Die Erfahrung zeigt jedoch andererseits, daß κ_L , über größere Temperaturbereiche gesehen, mehr oder weniger von der Temperatur abhängt. So ergab sich z. B. bei kristallinen Nichtleitern, daß κ_L von sehr tiefen Temperaturen bis etwa 100° C nahezu umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur T ist¹, was zumindest im Prinzip auch theoretisch gedeutet werden konnte². Auf der anderen Seite liegen über die Temperaturabhängigkeit von κ_L bei höheren Temperaturen bisher nur wenig zuverlässige Messungen vor, welche außerdem noch vermuten lassen, daß dort andere Effekte hinzutreten, welche direkt nichts mit der „echten Wärmeleitung“ zu tun haben. Messungen der Temperaturabhängigkeit von κ_L an Gläsern^{3,4} ergaben ziemlich eindeutig ein sehr starkes Ansteigen der Wärmeleitfähigkeit nach höheren Temperaturen zu (etwa ab 500° C).

¹ EUCKEN, A.: Ann. Phys. **34**, 185 (1911). — Phys. Z. **12**, 1005 (1911).

² DEBYE, P.: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie. Leipzig 1914, S. 43 ff.

³ MCCAULY, G. V.: J. Amer. Ceram. Soc. **8**, 493 (1925).

⁴ ZEE, A. F. VAN, u. C. L. BABCOCK: J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 244 (1951).

Dieser Anstieg wurde auch wohl sehr richtig auf den Einfluß der Wärmestrahlung zurückgeführt, und zwar nicht nur auf die Strahlung der jeweils experimentell benutzten Begrenzungsflächen, sondern auch auf die Eigenstrahlung des zu untersuchenden Mediums selbst. Gerade der Strahlungseinfluß der Begrenzungsflächen einer diesbezüglichen Versuchsanordnung dürfte einer der unklarsten Punkte sein, welchen man ohne eine theoretische Einsicht in die Verhältnisse der Überlagerung von „echter Wärmeleitung“ und Strahlung kaum überblicken kann. Vor einiger Zeit wurde im Hinblick auf die Vorgänge, welche sich bei der Technik des Glasschmelzens abspielen, eine Theorie dieser Überlagerung von KELLET¹ ausgearbeitet, welche trotz relativ großer Vereinfachungen sicher schon viele charakteristische Erscheinungen zu erklären vermag.

Es scheint uns aber gerade eines der typischen Merkmale der dabei auftretenden Strahlungsvorgänge zu sein, daß sie selbst bei Annahme eines eindimensionalen Temperaturgefälles einen dreidimensionalen diffusen Charakter haben, so etwa wie man schon vor Jahren in der Astrophysik die Strahlungsvorgänge in den äußeren Schichten der Sternatmosphären beschrieben hat^{2,3}, oder wie es schon sehr früh von KOENIGSBERGER⁴ für das Emissionsvermögen von Körpern mit endlichem Absorptionsvermögen formuliert wurde.

Die vorliegende Arbeit, welche unter möglichst allgemeinen Gesichtspunkten die Frage der diffusen Strahlungsfortleitung ohne und mit „echter Wärmeleitung“ in optisch isotropen Körpern angehen will, schließt sich an Messungen der Temperaturabhängigkeit des optischen Absorptionskoeffizienten⁵, an Berechnungen über die Eindringtiefe räumlich diffuser Strahlung in Glas⁶, sowie an theoretische Betrachtungen über Temperaturverlauf und Energiestrom in Glasschmelzwannen⁷ an, welche wir in Zusammenarbeit mit der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft vor einiger Zeit ausgeführt hatten. Im Zusammenhang mit den angeführten Arbeiten hat GEFFCKEN⁸ analoge Rechnungen ausgeführt, die in einigen Punkten sogar über das hinausgehen, was im folgenden beschrieben wird.

Über die Versuchsanordnung zur Messung der Absorption bei hohen Temperaturen haben wir kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet⁹. Die

¹ KELLET, B. S.: J. Opt. Soc. Amer. **42**, 339 (1952). J. Soc. Glass Technol. **165**, 115 (1952).

² MILNE, B. A.: Monthly Note **81** (1921).

³ HOFF, E.: Z. Physik **46**, 324 (1928); **49**, 155 (1928).

⁴ KOENIGSBERGER, J.: Ann. Phys. **12**, 342 (1903).

⁵ GENZEL, L.: Glastechn. Ber. **24**, 55 (1951). — NEUROTH, N.: Glastechn. Ber. **25**, 242 (1952); **26**, 66 (1953).

⁶ CZERNY, M., u. L. GENZEL: Glastechn. Ber. **25**, 134 (1952).

⁷ CZERNY, M., u. L. GENZEL: Glastechn. Ber. **25**, 387 (1952).

⁸ GEFFCKEN, W.: Glastechn. Ber. **25**, 392 (1952).

⁹ GENZEL, L., u. N. NEUROTH: Z. Physik **134**, 127 (1953).

Messungen ergaben, daß der Absorptionskoeffizient der Gläser wohl von der Wellenlänge der Strahlung, jedoch im allgemeinen nur relativ schwach von der Temperatur abhängt, sofern man nicht gerade vom festen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Es bedeutet daher vorerst keine allzu große Beschränkung der Allgemeinheit, wenn im folgenden von der Temperaturabhängigkeit der Absorption abgesehen wird. Letzteres gilt mit noch größerer Berechtigung für die zweite optische Materialkonstante, den Brechungsindex.

B. Energietransport durch räumlich diffuse Strahlung.

Während die Energie, welche im eindimensionalen stationären Fall durch die echte Wärmeleitung transportiert wird, der einfachen Gesetzmäßigkeit (1) gehorcht, müssen die Energieströme, die durch Strahlung hervorgerufen werden, erst mathematisch auf Grund der Strahlungsgesetze formuliert werden. Wir wollen daher, um das später Folgende nicht zu sehr mit Ableitungen zu belasten, eine Betrachtung voranstellen, welche zwei grundsätzlich einfache Fälle der Strahlungsleitung behandelt. Dabei soll also für alles Folgende ein eindimensionales Temperaturgefälle in

einem optisch isotropen Medium vorausgesetzt werden. Dieses sei in den zwei anderen Dimensionen unendlich ausgedehnt. Die beiden Fälle betreffen 1. den Energiestrom, welcher infolge der Eigenemission eines absorbierenden Mediums durch dasselbe hindurchfließt, 2. den Energiestrom, welcher infolge der Emission einer schwarz strahlenden Fläche durch das absorbierende Medium fließt.

1. Das Medium mit dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $k = k(\lambda)$ und dem Brechungsindex n reiche in der durch das Temperaturgefälle ausgezeichneten Richtung (z -Richtung) von z_1 bis z_2 . Eine Koordinate ζ laufe ebenso wie z und diene als Integrationsvariable. Gefragt ist nach dem Energiestrom, welcher infolge der Eigenemission des Mediums durch die Flächeneinheit einer Ebene bei z fließt (Fig. 1).

Aus der Richtung ϑ , aus dem Raumwinkel $d\Omega$ und im Wellenlängenintervall λ , $\lambda + d\lambda$ fließt infolge der Emission einer differentiellen Schicht bei ζ durch die Testfläche bei z nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz der Energiestrom

$$n^2 E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot \frac{k(\lambda)}{\cos \vartheta} d\zeta \cdot \cos \vartheta \cdot e^{-\frac{k(\lambda) \cdot (z-\zeta)}{\cos \vartheta}} d\Omega d\lambda,$$

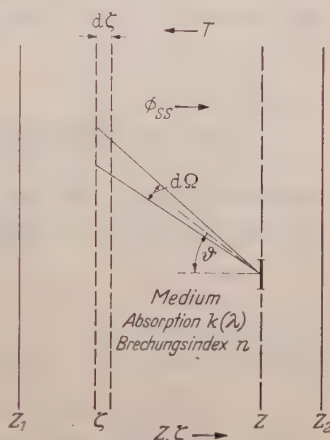


Fig. 1. Zur Eigenemission eines absorbierenden Mediums mit Temperaturgefälle.

wobei $E_s(\lambda, T)$ eine Abkürzung für das PLANCKsche Strahlungsgesetz im Falle unpolarisierter Strahlung ist:

$$E_s(\lambda, T) = 2c_1 \lambda^{-5} (e^{c_2/\lambda T} - 1)^{-1}. \quad (2)$$

Der Term $\frac{k(\lambda) d\zeta}{\cos \vartheta}$ stellt das Absorptionsvermögen der Schicht bei ζ in Richtung ϑ dar; der Term $e^{-\frac{k(\lambda) \cdot (z-\zeta)}{\cos \vartheta}}$ tritt infolge der Absorption der Strahlung im Medium zwischen z und ζ hinzu. Um die Emission der gesamten Schicht ζ zu erfassen, muß über den Halbraum mit $d\Omega = \sin \vartheta \cdot d\vartheta d\varphi$ integriert werden. Das ergibt

$$2\pi n^2 E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot k(\lambda) \cdot d\zeta \cdot d\lambda \cdot \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} e^{-\frac{k(\lambda) \cdot (z-\zeta)}{\cos \vartheta}} \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta. \quad (3)$$

Hier tritt nun eine für alle Diffus-Strahlungsvorgänge typische Funktion auf, welche eng mit dem sog. Exponentialintegral¹

$$Ei(-x) = - \int_x^\infty e^{-t} t^{-1} dt < 0 \quad (4)$$

zusammenhängt. Es gilt nämlich

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi/2} e^{-\frac{x}{\cos \vartheta}} \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta = x Ei(-x) + e^{-x} = K_1(x) > 0. \quad (5)$$

Die Ableitung der so definierten Funktion $K_1(x)$ ist gerade die Ei -Funktion selbst:

$$\frac{d}{dx} K_1(x) = Ei(-x). \quad (6)$$

Damit wird aus (3)

$$2\pi n^2 E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (z - \zeta)) \cdot k(\lambda) \cdot d\zeta \cdot d\lambda.$$

Den gesamten Energiestrom durch die Testfläche bei z erhält man nun durch Integration über ζ von z_1 bis z_2 und über alle Wellenlängen:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{ss} = & 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=z_1}^z E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (z - \zeta)) \cdot k(\lambda) \cdot d\zeta \cdot d\lambda - \\ & - 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=z}^{z_2} E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (\zeta - z)) \cdot k(\lambda) \cdot d\zeta \cdot d\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Das Integral über ζ muß hierbei aufgeteilt werden, da die Energieströme entgegengesetzte Richtungen und damit auch entgegengesetzte Vorzeichen haben, je nachdem ob sie von ζ -Schichten mit $\zeta < z$ oder $\zeta > z$ herkommen.

¹ Tabuliert z.B. in JAHNKE-EMDE: Tafeln höherer Funktionen.

2. An das Medium mit dem Absorptionskoeffizienten $k(\lambda)$ und dem Brechungsindex n grenze ohne Brechungsindex-Sprung eine schwarz strahlende Fläche der absoluten Temperatur Θ an¹. Gefragt ist nach dem Energiestrom, welcher durch eine Testfläche der Ebene z infolge der Emission der gesamten, unendlich ausgedehnten schwarzen Fläche hindurchfließt (vgl. Fig. 2).

Aus Richtung ϑ , aus dem Raumwinkel $d\Omega$ und im Wellenlängenintervall $\lambda, \lambda + d\lambda$ ist das der Strom

$$n^2 E_s(\lambda, \Theta) \cdot \cos \vartheta \cdot e^{\frac{k(\lambda) \cdot z}{\cos \vartheta}} \cdot d\Omega \cdot d\lambda.$$

$E_s(\lambda, \Theta)$ ist wie unter (2) definiert, der Term $e^{-\frac{k(\lambda) \cdot z}{\cos \vartheta}}$ rührt wieder von der Absorption der Strahlung in dem Medium zwischen der schwarzen Wand und der Ebene z her. Die Integration über den Halbraum liefert mit $d\Omega = \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$

$$2\pi n^2 E_s(\lambda, \Theta) d\lambda \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} e^{-\frac{k(\lambda) \cdot z}{\cos \vartheta}} \cdot \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta. \quad (8)$$

Auch hier tritt eine für diese Vorgänge typische Funktion auf, welche mit der Ei -Funktion und der in (5) definierten K_1 -Funktion eng zusammenhängt. Es ist nämlich, wie man durch partielle Integration verifizieren kann²

$$\left. \begin{aligned} \int_{\vartheta=0}^{\pi/2} e^{-\frac{x}{\cos \vartheta}} \cdot \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta &= -\frac{1}{2} [x^2 Ei(-x) + e^{-x}(x-1)] \\ &= -K_2(x) > 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Dabei gilt noch

$$\frac{d}{dx} K_2(x) = K_1(x); \quad \frac{d^2}{dx^2} K_2(x) = Ei(-x). \quad (10)$$

Damit wird aus (8)

$$-2\pi n^2 E_s(\lambda, \Theta) \cdot K_2(k(\lambda) \cdot z) d\lambda.$$

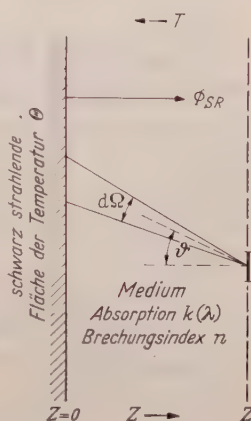


Fig. 2. Zur diffusen Einstrahlung einer schwarzen Fläche in ein absorbierendes Medium.

¹ Über die Behandlung dieses Falles mit einem Brechungsindex-Sprung, vgl. Fußnote 6, S. 178.

² Eine Tabulierung der Funktion $K_2(x)$ findet sich in der unter Fußnote 6, S. 178 zitierten Arbeit.

Den gesuchten Energiestrom erhält man jetzt durch Integration über alle Wellenlängen zu¹:

$$\Phi_{SR} = -2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} E_s(\lambda, \Theta) \cdot K_2(k(\lambda) \cdot z) d\lambda. \quad (11)$$

In den beiden Ausdrücken (7) und (11) traten die Funktionen K_1 und K_2 auf, welche durch Integration aus dem Exponentialintegral entstehen. Es ist unter Umständen

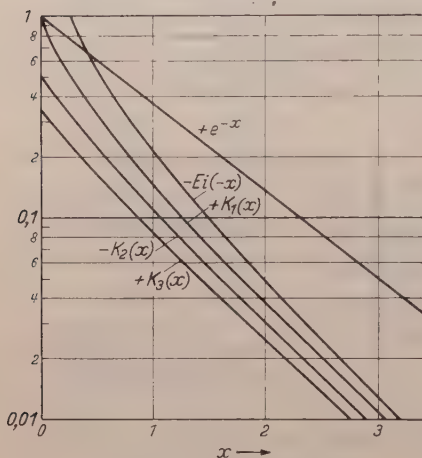


Fig. 3. Exponentialintegrale.

$$Ei(-x) = Ko(x) = -\int_x^{\infty} e^{-t} t^{-1} dt$$

$$K_\nu(x) = \frac{1}{\nu} [x K_{\nu-1}(x) + (-1)^{\nu-1} e^{-x}]$$

$$\frac{d}{dx} K_\nu(x) = K_{\nu-1}(x).$$

auch noch die Kenntnis höherer Integrale der Ei -Funktion notwendig, welche sich jedoch alle rekursiv auf die Ei -Funktion zurückführen lassen. Bezeichnet man nämlich mit $K_\nu(x)$ das ν -fache unbestimmte Integral der Ei -Funktion, dann gilt bis auf eine additive Konstante

$$K_\nu(x) = \frac{1}{\nu} [x K_{\nu-1}(x) + (-1)^{\nu-1} \cdot e^{-x}], \quad (12)$$

sowie laut Definition

$$\frac{d}{dx} K_\nu(x) = K_{\nu-1}(x). \quad (13)$$

In Fig. 3 sind diese Exponentialintegrale bis $K_3(x)$ und zum Vergleich die gewöhnliche Exponentialfunktion e^{-x} graphisch dargestellt.

C. Strahlungsleitung im „Innern“ eines Mediums.

Es soll nun unter Benutzung des eben Dargelegten ein idealisierter Grenzfall betrachtet werden, welcher zu strengen Aussagen über den Energiestrom und den Temperaturverlauf führt. Wir nehmen an, das Medium mit dem Absorptionskoeffizienten $k(\lambda)$ habe auch in Richtung des Temperaturgefälles eine unendlich große Ausdehnung. Wir wollen diesen Sachverhalt durch den Ausdruck „im Innern des Mediums“ abkürzen. Dieser Fall ist nicht nur realisiert, wenn die tatsächliche Ausdehnung ($z_2 - z_1$) sehr groß wird, sondern auch schon wenn der

¹ Würde man der Berechnung Parallelstrahlung an Stelle von Diffusstrahlung zugrunde gelegt haben, so erhielte man die geläufigere Formel

$$\Phi_{SR} = \pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} E_s(\lambda, \Theta) e^{-k(\lambda) \cdot z} d\lambda.$$

Es tritt demnach in Gl. (11) an Stelle von $\frac{1}{2} e^{-x}$ die Größe $-K_2(x)$.

„Absorptionsweg“ $k(\lambda)(z_2 - z_1)$ für alle Wellenlängen groß ist. Denn dann spielen etwaige Einstrahlungen oder Abstrahlungen von den weit entfernt liegenden Grenzen für das „Innere des Mediums“ keine Rolle mehr.

Weiterhin sei eine echte Wärmeleitung im Sinne der Gl. (1) vernachlässigbar klein. Im Medium selbst herrsche durch irgendwelche Umstände ein Temperaturgefälle. Die Gleichung, welche dann den Energiestrom durch eine Einheitsfläche bei z beschreibt, ergibt sich aus Gl. (7), wenn dort die Grenzkoordinaten z_1 und z_2 ins Unendliche rücken. Also

$$\Phi_{ss} = 2\pi n^2 \left\{ \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\xi=-\infty}^z E_s(\lambda, T(\xi)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (z - \xi)) \cdot k(\lambda) \cdot d\xi \cdot d\lambda - \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\xi=z}^{+\infty} E_s(\lambda, T(\xi)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (\xi - z)) \cdot k(\lambda) \cdot d\xi \cdot d\lambda \right\} \quad (14)$$

Durch partielle Integration über ξ läßt sich diese Integralgleichung formal vereinfachen zu:

$$\Phi_{ss} = 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} K_2(k(\lambda) \cdot |z - \xi|) \cdot \frac{dE_s(\lambda, T(\xi))}{d\xi} d\xi \cdot d\lambda. \quad (15)$$

Im allgemeinen wird dieser Energiestrom Φ_{ss} von z und von der Zeit abhängen; nimmt man aber die Voraussetzung der zeitlichen Stationarität hinzu, so heißt das, daß Φ_{ss} von z und der Zeit unabhängig sein muß: An jeder Stelle z fließt durch die Einheitsfläche der gleiche Energiestrom.

Diese Stationaritätsbedingung bedeutet mathematisch, daß für Gl. (15) die Beziehung $d\Phi_{ss}/dz = 0$ gelten muß. Das ergibt eine Integralgleichung für den Temperaturverlauf im stationären Zustand¹:

$$\left. \begin{aligned} \int_{\lambda=0}^{\infty} k(\lambda) \cdot E_s(\lambda, T(z)) d\lambda + \frac{1}{2} \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} k^2(\lambda) E_s(\lambda, T(\xi)) \times \\ \times Ei(-k(\lambda) \cdot |z - \xi|) \cdot d\xi \cdot d\lambda = 0 \end{aligned} \right\} \quad (15a)$$

Da es uns bisher nicht gelungen ist, bei beliebigem Absorptionsverlauf $k = k(\lambda)$ die Lösung für die Gln. (15) bzw. (15a) zu finden, soll nun ein etwas spezialisierter Fall behandelt werden, der dadurch charakterisiert ist, daß man nur einen solchen Absorptionsverlauf betrachtet, welcher abschnittsweise konstant ist. Also

$$k = k_1 \quad \text{für} \quad 0 \leq \lambda \leq \lambda_1; \quad k = k_2 \quad \text{für} \quad \lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2; \dots; \\ k = k_\nu \quad \text{für} \quad \lambda_{\nu-1} \leq \lambda \leq \lambda_\nu.$$

¹ Diese Differentiation knüpft am besten an Gl. (14) an, wobei zu beachten ist, daß die Integrationsgrenzen selbst noch von z abhängen.

Es wird sich zeigen, daß in diesem Falle Gl. (15) der strengen Lösung zugänglich wird. Zu dem Zweck wird (15) derart umgeformt, daß erstens die Integrationsfolge zwischen Wellenlänge λ und Ortskoordinate ζ vertauscht wird, und daß zweitens das dadurch entstehende innere λ -Integral partiell integriert wird. Es ergibt sich dann¹

$$\begin{aligned} \Phi_{ss} = & 2\pi n^2 \int_{\zeta=-\infty}^{+\infty} K_2(k_0 |z - \zeta|) \cdot \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{k(\lambda)} \cdot \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda \cdot k_0 \cdot d\zeta - \\ & - 2\pi n^2 \int_{\zeta=-\infty}^{+\infty} \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{dk(\lambda)}{d\lambda} \cdot [K_2(k(\lambda) \cdot |z - \zeta|) + k(\lambda) \cdot |z - \zeta| \cdot K_1(k(\lambda) \cdot |z - \zeta|)] \times \\ & \times \int_{\lambda=0}^{\lambda} \frac{1}{k(\lambda)} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda \cdot d\lambda \cdot d\zeta. \end{aligned}$$

Nun ist zu sehen, daß für den Fall eines abschnittsweise konstanten Absorptionsverlaufes das zweite Integral wegen $\frac{dk(\lambda)}{d\lambda} = 0$ verschwindet. Es bleibt somit²

$$\Phi_{ss} = 2\pi n^2 \int_{\zeta=-\infty}^{+\infty} K_2(k_0 |z - \zeta|) \cdot \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{1}{k_{\nu}} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_{\nu}} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda \cdot k_0 d\zeta. \quad (16)$$

Setzt man nun

$$\sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{1}{k_{\nu}} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_{\nu}} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda = \text{const}, \quad (17)$$

so läßt sich mit diesem Ansatz Gl. (16) im Sinne der Stationarität streng lösen. Denn man erhält aus (16) mit (17):

$$\Phi_{ss} = 2\pi n^2 \mathfrak{E} \int_{\zeta=-\infty}^{+\infty} K_2(k_0 |z - \zeta|) \cdot k_0 d\zeta.$$

¹ Bei dieser partiellen Integration erweitert man zweckmäßigerweise unter dem Integral im Zähler und Nenner mit $k(\lambda)$, so daß dann das λ -Integral der Gl. (15) die Form annimmt

$$\int_{\lambda=0}^{\infty} k(\lambda) \cdot K_2(k(\lambda) \cdot |z - \zeta|) \cdot \frac{1}{k(\lambda)} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda.$$

² Das verbleibende Integral enthält auf Grund der partiellen Integration einen wellenlängenunabhängigen Absorptionswert k_0 , dessen Größe sich im Verlauf des Folgenden als belanglos erweist.

Das verbleibende Integral hat den Wert $-\frac{\gamma}{\delta}$, unabhängig von der Größe von k_0 . Also lautet somit die Lösung von Gl. (16):

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{ss} &= -\frac{4\pi n^2}{3} \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{1}{k_{\nu}} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_{\nu}} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda \\ &\sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{1}{k_{\nu}} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_{\nu}} \frac{d^2 E_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta^2} d\lambda = 0. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Das Ergebnis der Gl. (18) kann veranschaulicht werden am Beispiel des über alle Wellenlängen konstanten k , der sog. „grauen Absorption“. Dann folgt nämlich wegen

$$\int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda = \frac{\sigma}{\pi} \frac{dT^4(\zeta)}{d\zeta}$$

die einfache Beziehung

$$\Phi_{ss} = -\frac{4\sigma n^2}{3k} \frac{dT^4}{d\zeta}. \quad (18a)$$

Der Temperaturverlauf ergibt sich entsprechend aus der zweiten Gl. (18):

$$\frac{1}{k} \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{d^2 E_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta^2} d\lambda = 0; \quad \frac{d^2}{d\zeta^2} \left\{ \frac{\sigma}{\pi} T^4(\zeta) \right\} = 0,$$

also

$$T^4(\zeta) = a + b \cdot \zeta. \quad (19)$$

Mithin ein linearer Verlauf der Größe T^4 mit der Ortskoordinate ζ . Die Formeln (18a) und (19) stehen in einer interessanten Analogie zu den Lösungen, wie sie sich für die echte Wärmeleitung ergeben. Dort ist der Energiestrom gegeben durch Gl. (1)

$$\Phi_L = -\kappa_L \frac{dT}{dz} \quad (1)$$

und der Temperaturverlauf durch

$$T(z) = A + B \cdot z$$

wie die Integration von (1) ausweist. Hier hat man also im Vergleich zu (19) eine lineare Abhängigkeit von T selbst mit dem Ort.

Diese Analogie legt es nahe, auch für die Fortleitung der Wärmeenergie durch Strahlung einen Koeffizienten κ_s der Strahlungsleitung einzuführen. Dieser stellt sich dann auf Grund von Gl. (18) und wegen

$$\frac{dE_s}{d\zeta} = \frac{dE_s}{dT} \cdot \frac{dT}{d\zeta}$$

dar in der Form¹

$$\kappa_s = \frac{4\pi n^2}{3} \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{1}{k_{\nu}} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_{\nu}} \frac{dE_s(\lambda, T)}{dT} d\lambda. \quad (20)$$

Diese Formel vereinfacht sich im Fall der grauen Absorption zu²:

$$\kappa_s = \frac{16\sigma n^2}{3k} T^3. \quad (20a)$$

Daraus erkennt man die starke Temperaturabhängigkeit dieser Koeffizienten κ_s und der Strahlungsleitung überhaupt.

Wie schon oben betont, gelingt es nicht, vergleichsweise einfache Aussagen zu machen, wenn man die Voraussetzung einer abschnittsweise konstanten Absorption fallen läßt. Nach dem Vorgang von GEFFCKEN³ kann man sich wenigstens dadurch einen Einblick verschaffen, daß man in Gl. (15) die PLANCKsche Funktion $E_s(\lambda, T(\zeta))$ bezüglich ζ nach TAYLOR entwickelt. Wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, ergibt sich dann aus (15) die Formel für den Energiestrom

$$\Phi_{ss} = -4\pi n^2 \left[\frac{1}{3} \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{k(\lambda)} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda + \frac{1}{5} \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{k^3(\lambda)} \frac{d^3 E_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta^3} d\lambda + \right. \\ \left. + \frac{1}{7} \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{k^5(\lambda)} \frac{d^5 E_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta^5} d\lambda + \dots \right]$$

wobei die Temperaturverteilung wieder auf Grund der Stationaritätsforderung durch $d\Phi_{ss}/d\zeta = 0$ festgelegt wäre.

D. Strahlungsleitung und echte Wärmeleitung im „Innern des Mediums“.

Es sollen hier wieder dieselben Voraussetzungen wie unter Abschnitt C gelten, nur möge jetzt die echte Wärmeleitung für das Medium als nicht vernachlässigbar klein mitberücksichtigt werden. Dann tritt in Gl. (15) zu dem Ausdruck des Energiestroms durch Strahlung der Ausdruck aus Gl. (1) für die Leitung hinzu, so daß man die Integro-Differentialgleichung

$$\Phi = -\kappa_L \frac{dT(z)}{dz} + 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=-\infty}^{+\infty} K_2(k(\lambda) \cdot |z - \zeta|) \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\zeta d\lambda \quad (21)$$

¹ Bezüglich numerischer Auswertungen dieser Formel vgl.: L. GENZEL, Glas-techn. Ber. **26**, 69 (1953).

² Ein entsprechender Ausdruck findet sich auch schon bei KELLET (s. Fußnote 1, S. 178), allerdings mit dem Faktor $\frac{1}{3}$ an Stelle von $\frac{1}{5}$, wie es sich aus der Berechnung mit Parallelstrahlung ergibt.

³ GEFFCKEN, W.: Glas-techn. Ber. **25**, 392 (1952).

erhält. Da hier nun neben T^4 auch noch T selbst vorkommt, erscheint es unwahrscheinlich, daß man Lösungen in analytischer Form gewinnen kann. Ist jedoch der Temperaturgradient nicht allzu groß, so unterscheidet sich ein linearer T^4 -Verlauf nur relativ wenig von einem linearen T -Verlauf. In diesem Falle dürfen wir Strahlungsstrom und Leitungsstrom näherungsweise linear superponieren in der Form, wie sie sich bei alleinigem Vorhandensein von Strahlung bzw. Leitung darstellen.

Bei abschnittsweise konstanter Absorption (vgl. Abschnitt C) ergäbe sich so die Näherungsformel für den Energiestrom im Innern

$$\Phi \approx - \left(\kappa_L + \frac{4\pi n^2}{3} \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{1}{k_{\nu}} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_{\nu}} \frac{dE_s(\lambda, T)}{dT} d\lambda \right) \cdot \frac{dT}{dz} \quad (22)$$

bzw. bei grauer Absorption

$$\Phi \approx - \left(\kappa_L + \frac{16\sigma n^2}{3k} T^3 \right) \frac{dT}{dz}. \quad (23)$$

Es erscheint hier ein Koeffizient der „effektiven Wärmeleitung“

$$\kappa = \kappa_L + \frac{16\sigma n^2}{3k} T^3, \quad (24)$$

welcher selbst sehr stark von der Temperatur abhängt, auch wenn man der Temperatur keinen Einfluß auf die echte Wärmeleitung zubilligt. Die Formel (24) wird besonders nützlich sein zur Abschätzung des Strahlungseinflusses auf die Gesamtwärmeleitung. In Fig. 4 ist dieses κ für die Werte $k = 1 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1,5$ und $\kappa_L = 47 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ graphisch dargestellt¹. Dabei wurde, wie bisher immer, der Koeffizient der echten Wärmeleitung temperaturunabhängig vorausgesetzt, was im allgemeinen nicht der Fall zu sein braucht. Es soll aber gerade der Zweck der vorliegenden Untersuchung sein, auf Grund theoretischer Abschätzungen die Möglichkeit zu geben, später aus experimentellen Daten der Temperaturabhängigkeit der effektiven Wärmeleitung auf die Temperaturabhängigkeit der echten Wärmeleitfähigkeit schließen zu können.

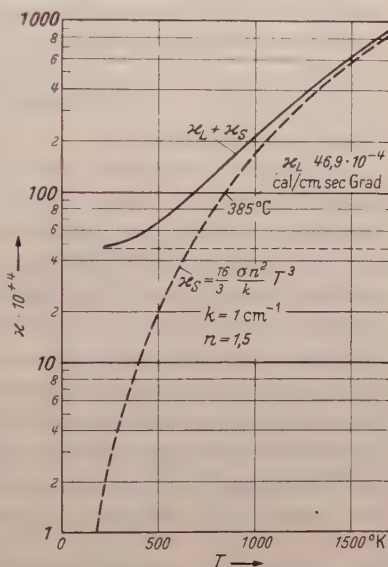


Fig. 4. Darstellung der Näherungsformel $\kappa = \kappa_L + \frac{16\sigma n^2}{3k} T^3$ für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung.

¹ Der angegebene κ_L -Wert entspricht der Wärmeleitung der Gläser bei Zimmertemperatur. Bei kristallinen Nichtmetallen liegt κ_L wesentlich höher. Vgl. dazu die κ_L -Werte von Quarzglas und kristallinem Quarz.

E. Strahlungsleitung in einem durch schwarz strahlende Flächen begrenzten Medium.

In dem Augenblick, wo man irgendwelche Begrenzungsflächen für das Medium einführt, machen selbst bei vernachlässigter echter Wärmeleitung mathematische Schwierigkeiten eine geschlossene Lösbarkeit der Gleichungen unmöglich. Diese Schwierigkeit trat auch schon bei der Integralgleichung von MILNE^{1,2}, auf. Man gelangt dann immer nur zu mehr oder weniger guten Näherungslösungen, welche natürlich durch sukzessive Approximationsverfahren beliebig verbessert werden können.

Wir haben uns daher, was die Lösungen und Ergebnisse der in diesem und im nächsten Abschnitt folgenden Gleichungen anbetrifft, an das Institut für praktische Mathematik in Darmstadt gewandt, wo wir bei den Herren WALTHER und DÖRR große Unterstützung fanden. Es sollen daher hier auch nur die Gleichungen und eine Auswahl von Ergebnissen mitgeteilt werden, während bezüglich einer ausführlichen mathematischen Darstellung auf die Publikation der obengenannten Herren verwiesen werden muß³.

Es soll nun der offenbar einfachste Fall einer Begrenzung des Mediums betrachtet werden. Zu dem Zweck wird angenommen, an den Stellen $z=0$ und $z=h$ grenzen an das Medium vom Brechungsindex n und vom Absorptionskoeffizienten $k(\lambda)$ unendlich ausgedehnte Flächen, welche ideal schwarze Strahlung aussenden sollen. Damit entfällt die Komplikation von inneren Reflexionen. Die Temperaturen dieser Flächen seien fest vorgegeben und sollen die Werte T_0 bzw. T_h (gemessen in °K) haben, wobei noch T_0 größer als T_h sein soll. Die echte Wärmeleitung möge in diesem Abschnitt nicht berücksichtigt werden.

Den Energiestrom, welcher durch eine Testfläche der Ebene z infolge der Wandstrahlung und der Eigenstrahlung des Mediums fließt, erhält man dann durch sinngemäße Anwendung der Gln. (7) und (11):

$$\left. \begin{aligned} \Phi_s = 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} [& -E_s(\lambda, T_0) \cdot K_2(k(\lambda) \cdot z) + \\ & + E_s(\lambda, T_h) \cdot K_2(k(\lambda) \cdot (h-z))] d\lambda + \\ & + 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=0}^z E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (z-\zeta)) \cdot k(\lambda) d\zeta \cdot d\lambda - \\ & - 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=z}^h E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (\zeta-z)) \cdot k(\lambda) \cdot d\zeta \cdot d\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Ist die Temperaturverteilung im Medium $T=T(z)$ bekannt, so kann man wiederum auch im nichtstationären Fall zu jedem Zeitpunkt und

¹ MILNE, B. A.: Monthly Note 81 (1921).

² HOPF, E.: Z. Physik 46, 324 (1928); 49, 155 (1928).

³ WALTHER, A., J. DÖRR u. E. ELLER: Glastechn. Ber. 26, H. 5 (1953).

an jedem Ort z den Energiestrom aus einer Quadratur erhalten. Dagegen gewinnt man aus Gl. (25) eine Gleichung für den Temperaturverlauf und den Energiestrom, wenn zeitliche Stationarität vorliegt. Letzteres wollen wir annehmen.

Dann wird Gl. (25) umgeformt analog zu dem Übergang von Gl. (14) zu Gl. (15), indem das zweite und dritte Integral partiell nach ζ integriert wird. Im einzelnen ist das

$$\begin{aligned} & \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=0}^z E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (z - \zeta)) \cdot k(\lambda) \cdot d\zeta \cdot d\lambda \\ &= \int_{\lambda=0}^{\infty} E_s(\lambda, T(0)) K_2(k(\lambda) \cdot z) d\lambda + \\ &+ \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=0}^z K_2(k(\lambda) \cdot (z - \zeta)) \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\zeta d\lambda \\ & \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=x}^h E_s(\lambda, T(\zeta)) \cdot K_1(k(\lambda) \cdot (\zeta - z)) k(\lambda) \cdot d\zeta \cdot d\lambda \\ &= \int_{\lambda=0}^{\infty} E_s(\lambda, T(h)) \cdot K_2(k(\lambda) \cdot (h - z)) d\lambda - \\ &- \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=z}^h K_2(k(\lambda) \cdot (\zeta - z)) \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\zeta d\lambda. \end{aligned}$$

Hierbei treten die Temperaturgrößen $T(0)$ und $T(h)$ auf, welche nicht identisch mit T_0 bzw. T_h sind, wie von DÖRR und WALTHER gezeigt werden konnte¹. Dies bedeutet, daß keine Lösung $T = T(z)$ der Gl. (25) existiert, wenn man fordert, daß der Temperaturverlauf stetig von T_0 nach T_h gehen soll. Vielmehr tritt an den Grenzflächen ein Temperatursprung $T_0 - T(0)$ bzw. $T_h - T(h)$ auf. Über die physikalische Bedeutung dieses eigenartigen Verhaltens wird weiter unten noch zu sprechen sein. Damit bekommt nun Gl. (25) die Gestalt:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_s = & -2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \{E_s(\lambda, T_c) - E_s(\lambda, T(0))\} \cdot K_2(k(\lambda) \cdot z) d\lambda - \\ & -2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \{E_s(\lambda, T(h)) - E_s(\lambda, T_h)\} \cdot K_2(k(\lambda) \cdot (h - z)) d\lambda + \\ & + 2\pi n^2 \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{\zeta=0}^h K_2(k(\lambda) \cdot |z - \zeta|) \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\zeta d\lambda. \end{aligned} \right\} \quad (25a)$$

Zur weiteren Erleichterung soll wieder wie im Abschnitt C nur auf den Fall einer abschnittsweise konstanten Absorption

$$\begin{aligned} k &= k_1 \quad \text{für} \quad 0 \leq \lambda \leq \lambda_1; & k &= k_2 \quad \text{für} \quad \lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2; \dots; \\ & & k &= k_p \quad \text{für} \quad \lambda_{p-1} \leq \lambda \leq \lambda_p \end{aligned}$$

¹ WALTHER, A., J. DÖRR u. E. ELLER: Glastechn. Ber. 26, H. 5 (1953).

eingegangen werden. Dadurch wird aus Gl. (25 a)

$$\left. \begin{aligned} \Phi_s = & -2\pi n^2 \sum_{\nu=1}^{\mu} K_2(k_\nu, z) \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \{E_s(\lambda, T_0) - E_s(\lambda, T(0))\} d\lambda - \\ & -2\pi n^2 \sum_{\nu=1}^{\mu} K_2(k_\nu, (h-z)) \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \{E_s(\lambda, T(h)) - E_s(\lambda, T_h)\} d\lambda + \\ & + 2\pi n^2 \sum_{\nu=1}^{\mu} \int_{\zeta=0}^h K_2(k_\nu, |z-\zeta|) \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \frac{1}{k_\nu} \cdot \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda \cdot k_\nu d\zeta. \end{aligned} \right\} \quad (25b)$$

Wir wollen wieder einen zur Gl. (17) Abschnitt C analogen Ansatz

$$\frac{1}{k_\nu} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda = c_\nu \quad (26)$$

machen; nur zeigt es sich, daß man damit Gl. (25 b) nicht streng erfüllen kann. Denn wir erhalten nun wegen [s. Gln. (12) und (13)]

$$\int_{\zeta=0}^h K_2(k_\nu, |z-\zeta|) k_\nu d\zeta = -\frac{2}{3} + K_3(k_\nu, z) + K_3(k_\nu, (h-z))$$

aus Gl. (25 b)

$$\left. \begin{aligned} \Phi_s = & -2\pi n^2 \sum_{\nu=1}^{\mu} K_2(k_\nu, z) \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \{E_s(\lambda, T_0) - E_s(\lambda, T(0))\} d\lambda - \\ & -2\pi n^2 \sum_{\nu=1}^{\mu} K_2(k_\nu, (h-z)) \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \{E_s(\lambda, T(h)) - E_s(\lambda, T_h)\} d\lambda + \\ & + 2\pi n^2 \left[-\frac{2}{3} \sum_{\nu=1}^{\mu} c_\nu + \sum_{\nu=1}^{\mu} c_\nu K_3(k_\nu, z) + \sum_{\nu=1}^{\mu} c_\nu K_3(k_\nu, (h-z)) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Und nun müßte zur Erfüllung der Stationarität Φ_s unabhängig von z sein. Dies ist aber auf Grund des Baues der Funktionen K_2 bzw. K_3 durch keine Wahl der Koeffizienten c_ν zu erreichen. Wie aber andererseits aus Fig. 3 zu ersehen ist, erhält man eine gute Annäherung, wenn man setzt

$$-2K_2(x) \approx +3K_3(x); \quad K_2(x) \approx -\frac{2}{3}K_2(x). \quad (28)$$

Diese Beziehung stimmt exakt für das Argument 0, aber auch noch einigermaßen bei kleinen Argumentwerten. Für größere Werte des Argumentes fallen die Beträge der K -Funktionen aber so rasch ab, daß dort die steigende Fehlerhaftigkeit der obigen Formel nicht mehr sehr ins Gewicht fällt.

Geht man nun mit der Beziehung (28) in Gl. (27) ein und ersetzt dort die K_3 -Funktion durch K_2 , so kann man Φ_s von z unabhängig machen, wenn man die Koeffizienten c_ν gleich

$$\begin{aligned} c_\nu &= -\frac{3}{2} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \{E_s(\lambda, T_0) - E_s(\lambda, T(0))\} d\lambda \\ &= -\frac{3}{2} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \{E_s(\lambda, T(h)) - E_s(\lambda, T_h)\} d\lambda \end{aligned}$$

setzt. Damit und auf Grund des Ansatzes (26) bestehen daher nebeneinander die Lösungsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \Phi_s &= -\frac{4\pi n^2}{3} \sum_{\nu=1}^{\mu} c_\nu = -\frac{4\pi n^2}{3} \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{1}{k_\nu} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda \\ \frac{1}{k_\nu} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \frac{dE_s(\lambda, T(\zeta))}{d\zeta} d\lambda &= -\frac{3}{2} \int_{\lambda_{\nu-1}}^{\lambda_\nu} \{E_s(\lambda, T_0) - E_s(\lambda, T(0))\} d\lambda \\ 2\sigma n^2 \{T_0^4 - T^4(0)\} &= 2\sigma n^2 \{T^4(h) - T_h^4\} = \Phi_s. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Wir wollen uns dieses Ergebnis wieder an Hand des Spezialfalles der grauen Absorption $k = \text{const}$ veranschaulichen. Es ergibt sich ebenso wie im „Innern des Mediums“ ein linearer Verlauf von T^4 mit dem Ort.

$$T^4(\zeta) = T^4(0) - \frac{\zeta}{h} \{T^4(0) - T^4(h)\}.$$

Dabei lassen sich die Randtemperaturen des Mediums $T(0)$ und $T(h)$ durch die Temperaturen der schwarzen Flächen T_0 und T_h in folgender Weise ausdrücken

$$T^4(0) = \frac{T_0^4(2 + 3kh) + 2T_h^4}{4 + 3kh}; \quad T^4(h) = \frac{2T_0^4 + T_h^4(2 + 3kh)}{4 + 3kh},$$

so daß sich schließlich für Energiestrom und Temperaturverlauf die Formeln hinschreiben lassen:

$$\left. \begin{aligned} T^4(\zeta) &= \frac{T_0^4(2 + 3kh) + 2T_h^4}{4 + 3kh} - \frac{3(T_0^4 - T_h^4)}{4 + 3kh} k\zeta \\ \Phi_s &= -\frac{4\sigma n^2}{3h} \frac{dT^4}{d\zeta} = \frac{4\sigma n^2(T_0^4 - T_h^4)}{4 + 3kh}. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Diese Näherung gilt sogar für den ganzen Variationsbereich des Parameters k ($0 \leq k \leq \infty$). Sie ist am schlechtesten in der Nähe von $k = 1/h$, wo die mittlere Reichweite der Lichtquanten der Tiefe h der Schicht entspricht¹.

¹ Dort wirkt sich nämlich die Näherung $K_3 = -\frac{2}{3}K_2$ am ungünstigsten aus.

In Fig. 5 ist der Temperaturverlauf (30) mit kh als Parameter graphisch dargestellt, wobei der Einfachheit halber nicht die Temperatur selbst, sondern T^4 in Abhängigkeit von z bei einer speziellen Wahl von T_0 und T_h aufgetragen ist.

Die Lösung für $kh=0$ (bei festem Abstand h bedeutet das $k=0$) ist danach konstant über die gesamte Tiefe des Mediums und gleich $\frac{1}{2}(T_0^4 + T_h^4)$. Dieses Ergebnis ist auch physikalisch leicht einzusehen.

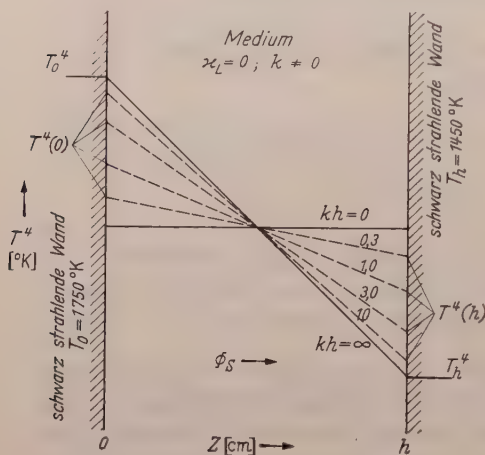


Fig. 5. Darstellung der Näherungslösung

$$T^4(z) \simeq \frac{T_0^4(2 + 3kh) + 2T_h^4}{4 + 3kh} - \frac{3(T_0^4 - T_h^4)}{4 + 3kh} kz$$

für den Temperaturverlauf in einem von schwarzen Flächen begrenzten Medium ohne echte Wärmeleitung ($\kappa_L=0$). Absorption als Parameter.

ersetzt durch eine Reihe gleich dicker Schichten geeigneter Absorption, jedoch in sich unendlich hoher Wärmeleitfähigkeit, so daß sich jeweils gleiche Temperatur innerhalb der Einzelschicht einstellt. Ist die Folge der Schichten in z -Richtung unbeschränkt, so erhält man genau das gleiche Ergebnis wie in den Gln. (18a) und (19) für das „Innere des Mediums“. Will man jedoch die Schichtenfolge nach beiden Seiten abbrechen, und an den Endstellen jeweils eine Ebene mit schwarzer Emission setzen, welche die Strahlung aller nun fortgelassenen Schichten ersetzen soll, dann muß diese ersichtlich eine höhere bzw. niedrigere Temperatur haben, als sie an der betreffenden Stelle im Schichtmedium herrscht.

Natürlich ist ein Medium ohne echte Wärmeleitung physikalisch nicht gut realisierbar, jedoch behalten die obigen Betrachtungen insofern ihren Wert, als bei Hinzutreten von echter Wärmeleitung der Temperaturverlauf ininigem Abstand von den Grenzflächen weitgehend durch

Dennein Medium ohne Wärmeleitung und ohne Absorption wird eben durch das Vakuum realisiert. Im Vakuum stellt man aber etwa mit einem kleinen schwarzen Probekörperchen als „Thermometer“ zwischen zwei schwarz strahlenden Flächen unabhängig von der Lage desselben stets die Mitteltemperatur $\frac{1}{2}(T_0^4 + T_h^4)$ fest.

Gerade dieser Fall ist dazu geeignet, den auch bei endlichen k -Werten erscheinenden Temperatursprung an den Rändern verständlich zu machen. Dies tut aber auch noch eine andere Betrachtungsweise. Man denke sich nämlich das kontinuierliche Medium

die Beziehung (30) bestimmt wird, sofern die Mitteltemperatur nur genügend hoch ist, um der Strahlung eine energetisch vorherrschende Rolle zu geben.

Bisher wurde stets vorausgesetzt, daß die Grenzflächen ohne Brechungsindexsprung an das Medium grenzen sollen. Läßt man diese Voraussetzungen fallen, so zeigt es sich, daß der Temperatursprung noch größer ausfällt, als dies hier der Fall war (vgl. Fußnote 3, S. 188). Diese Tatsache weist darauf hin, welche große Bedeutung die optische Beschaffenheit der Begrenzungsflächen für Temperaturverlauf und Energieübergang haben wird.

*F. Strahlungsleitung und echte Wärmeleitung
in einem durch schwarz strahlende Flächen begrenzten Medium.*

Wir übernehmen alle Voraussetzungen des letzten Abschnittes, welche zur Aufstellung der Gl. (25) geführt haben, nur geben wir dem Medium jetzt eine endliche „echte Wärmeleitfähigkeit“. Dann tritt zur rechten Seite der Gl. (25) der Ausdruck von Gl. (1) hinzu. Wieder gewinnen wir aus der Bedingung der zeitlichen Stationarität mit Hilfe der Operation $d\Phi/dz = 0$ eine Gleichung für den Temperaturverlauf, welche im Fall der grauen Absorption ebenfalls von WALTHER, DÖRR und ELLER¹ durch ein Näherungsverfahren numerisch gelöst wurde.

Die so erhaltenen Lösungskurven bei einem festen Wärmeleitungskoeffizienten κ_L und bei verschiedenen Absorptionswerten k zeigt schematisch die Fig. 6.

Den allgemeinen Charakter dieser Lösungskurven erhält man, wenn man von den Lösungen für $\kappa_L = 0$ ausgeht. Dort war ja T^4 proportional zu z . Im inneren Teil der Schicht verlaufen also auch hier die Temperaturkurven etwa wie $\sqrt[4]{z}$. Nach den Rändern zu jedoch biegen die Kurven ab, um die Randwerte T_0 und T_h zu erfüllen. Andererseits fallen nun die Kurven für $k=0$ und für $k=\infty$ zusammen, mit der Lösung, wie sie die echte Wärmeleitung allein liefern würde:

$$T(z) = T_0 - \frac{z}{h} (T_0 - T_h).$$

Es gibt weiterhin zu jedem fest gewählten κ_L -Wert einen kritischen k -Wert, bei welchem die Abweichung der Kurven von der obigen Geraden maximal wird. Je kleiner die echte Wärmeleitung ist, um so größer ist auch diese Maximalabweichung.

Bei sehr kleinen und sehr großen k -Werten überwiegt im Innern der Schicht der Temperaturverlauf $T \sim z$; in der Nähe des kritischen k -wertes dagegen, wo nämlich der Strahlungseinfluß maximal ist, liegt im

¹ WALTHER, A., J. DÖRR u. E. ELLER: Glastechn. Ber. 26, H. 5 (1953).

wesentlichen ein Temperaturverlauf gemäß Gl. (30) vor. Leider sind wir im Moment noch nicht in der Lage, diesen kritischen Punkt etwa durch eine Maximumaufgabe genauer zu bestimmen. In den Zwischenwerten von k liegt eine Überlagerung im Sinne der Formel $c_1 T + c_2 T^4 = c_3 + c_4 z$ vor.

Zum Schluß möge noch auf eine Konsequenz hingewiesen werden, welche man aus dem oben erwähnten Zusammenfallen der Temperatur-

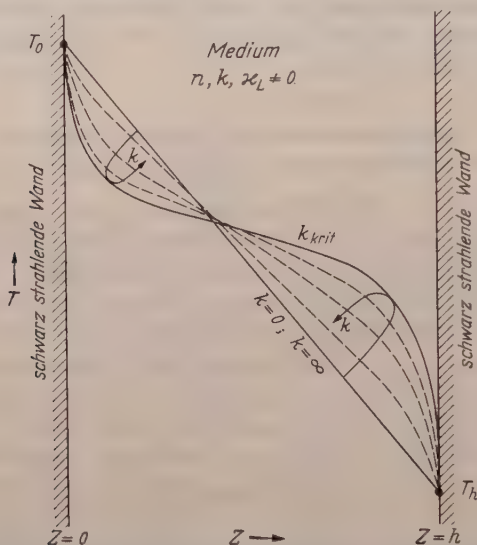


Fig. 6. Temperaturverlauf in einem wärmeleitenden Medium bei verschieden starker Absorption k . (Schematische Darstellung.)

kurven für $k=0$ und $k=\infty$ ziehen muß. Während nämlich im Falle $k=0$ der überhaupt größtmögliche Energiestrom

$$\Phi_{\max} = \frac{\alpha_L}{h} (T_0 - T_h) + \sigma (T_0^4 - T_h^4)$$

übergeht, hat man im Falle $k=\infty$, also bei gleichem Temperaturverlauf, den kleinstmöglichen Energiestrom bei gegebener echter Wärmeleitung vor sich, nämlich

$$\Phi_{\min} = \frac{\alpha_L}{h} (T_0 - T_h).$$

Damit ist gezeigt, daß man nicht mit einer eindeutigen Zuordnung eines Energiestromes zu einem gegebenen Temperaturverlauf rechnen kann. Konkret ausgedrückt heißt das: Würde man in Unkenntnis des Strahlungseinflusses auf die Wärmeleitung aus der Tatsache eines linearen Temperaturverlaufes auf einen Koeffizienten der „echten Wärmeleitung“ schließen, und diesen aus Energiestrommessungen experimentell

bestimmen, so käme man nur dann zu richtigen Werten, wenn das Material eine sehr große optische Absorption besitzt. Andernfalls erhielte man eine ungeheure Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur, welche sich lediglich dadurch als nicht „echt“ herausstellen würde, daß κ von der Materialschichtdicke abhängig erscheint.

Die vorliegende Arbeit geht auf eine Anregung der Herren Dr.-Ing. Dr. rer. nat. e.h. H. MAURACH und Dr.-Ing. R. GÜNTHER von der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft zurück, wofür Ihnen auch an dieser Stelle gedankt sei. Zu großem Dank ist der Verfasser dem Direktor des hiesigen Institutes, Herrn Prof. M. CZERNY, für seine Mitarbeit und für sein förderndes Interesse verpflichtet. Schließlich sei den Herren Prof. A. WALTHER und Dr.-Ing. J. DÖRR, sowie Frau Dipl.-Math. E. ELLER für ihre bereitwillige Zusammenarbeit mit uns bestens gedankt.

Frankfurt a.M., Physikalisches Institut der Universität.

Intensität und Polarisation bei der Beugung elektromagnetischer Wellen am Spalt. II.

Von

H. HÖNL und EVA ZIMMER.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. Februar 1953.)

Es wird die Beugung elektromagnetischer Wellen am Spalt unter der Annahme untersucht, daß der elektrische Feldvektor senkrecht zu den Spalträndern schwingt („magnetischer Fall“), nachdem das analoge Problem des parallel zu den Spalträndern schwingenden elektrischen Feldvektors schon in Teil I behandelt worden ist („elektrischer Fall“). Die Verbindung beider Fälle ermöglicht es, Intensität und Polarisation des am Spalt gebeugten Wellenfeldes für polarisierte und unpolarisierte einfallende Strahlung zu berechnen. Bei engen Spalten ($\varepsilon = kb \ll 1$, Spaltbreite $2b$), auf welche die FRESNEL-KIRCHHOFFSche Theorie nicht mehr anwendbar ist, überwiegt im gebeugten Wellenfeld die senkrecht zu den Spalträndern schwingende elektrische Komponente erheblich. Die Ergebnisse sind bis zur zweiten Näherung in Potenzen der kleinen Größe $\varepsilon^2 = (kb)^2$ angegeben.

I. Einführung.

In einer vorangehenden Arbeit von E. GROSCHWITZ und dem einen der Verfasser¹ wurde die Beugung elektromagnetischer Wellen am geradlinigen Spalt unter der Annahme behandelt, daß die *elektrische* Feldstärke des einfallenden und gebeugten Wellenfeldes bei im übrigen senkrechtem Einfall auf die Ebene des vollkommen leitenden Beugungsschirmes *parallel* zu den Spalträndern schwingt. Die vorliegende Abhandlung vervollständigt diese Untersuchung dahin, daß in ihr die entsprechende Aufgabe für den Fall *senkrecht* zu den Spalträndern schwingender *elektrischer* Feldstärke für *enge* Spaltöffnungen gelöst wird (bzw., was dasselbe ist, für den Fall, daß die *magnetische* Feldstärke *parallel* zu den Spalträndern schwingt). Erst die Verbindung beider Fälle ermöglicht es, die Polarisationsverhältnisse für das abgebeugte Wellenfeld — sei es für primär unpolarisierte Strahlung oder für gegebenes Azimut der Polarisationsebene der einfallenden Welle — quantitativ zu beurteilen. Neuere Beobachtungen bei der Lichtbeugung an mikroskopisch nicht mehr auflösbaren Spalten scheinen das Auftreten von Polarisation (Farbeffekte bei Anwendung von optischen Analysatoren) zu bestätigen². Quantitative Messungen bei der Beugung elektromagnetischer Mikrowellen am Spalt scheinen jedoch noch nicht in

¹ GROSCHWITZ, E., u. H. HÖNL: Z. Physik **131**, 305 (1952). Im folgenden als I zitiert.

² Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn R. BARER, University Museum Oxford.

ausreichendem Maße vorzuliegen und mögen durch die theoretische Untersuchung angeregt werden.

Das physikalische Interesse an diesen Untersuchungen liegt vor allem darin, daß es sich bei der Bestimmung von Intensität und Polarisierung bei der Beugung von Licht und elektromagnetischen Kurzwellen prinzipiell um Abweichungen von der älteren FRESNEL-KIRCHHOFFSchen Beugungstheorie handelt. Während nämlich die bekannte KIRCHHOFFSche Theorie der Beugung auf der Anwendung des GREENSchen Satzes auf die skalare Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ beruht, ohne jedoch den Randbedingungen und Stetigkeitsforderungen an das Wellenfeld genügen zu können, werden die letzteren bei der hier angewandten, auf der FOURIER-Darstellung des Wellenfeldes beruhenden Methode der Integralgleichungen in Strenge berücksichtigt¹. Allgemein fallen die Abweichungen von der KIRCHHOFFSchen Theorie um so mehr ins Gewicht, je kleiner das Verhältnis der Lineardimensionen der Öffnung zur Wellenlänge ist, und zwar derart, daß für sehr kleine Öffnungen bzw. *sehr enge* Spalte von einer Gültigkeit der KIRCHHOFFSchen Theorie auch nicht annähernd mehr die Rede sein kann. Bei der Beugung am Spalt zeigt sich überdies, daß sich die Transmissionskoeffizienten für die beiden Hauptfälle zu den Spalträndern paralleler und senkrechter elektrischer Feldstärke bei engen Spalten quantitativ sehr verschieden herausstellen, so daß bei Spaltöffnungen, bei denen das Verhältnis von Spaltbreite $2b$ zur Wellenlänge λ sehr klein ist ($2\pi b/\lambda \ll 1$) in der gebeugten Strahlung praktisch nur noch die senkrecht zu den Spalträndern schwingende elektrische Komponente vorhanden ist (wie dies übrigens bei der Beugung von elektromagnetischen cm-Wellen an Drahtgittern qualitativ sehr leicht nachweisbar ist). Wir werden unsere Entwicklungen demgemäß ebenso wie in Teil I als Potenzreihenentwicklungen nach der kleinen Größe $\varepsilon = 2\pi b/\lambda$ anzusetzen haben.

Die skalare Wellengleichung, verbunden mit den Randbedingungen $u = 0$ und $\partial u / \partial n = 0$, die wir unseren Überlegungen zugrunde legen, bietet bei *elektromagnetischen Wellen* nur beim *Spalt* eine ausreichende Grundlage für die Behandlung des Beugungsproblems. Bei beliebig gestalteten Schirmöffnungen muß man auf die MAXWELLSchen Gleichungen und die Randbedingungen für das elektromagnetische Feld in größerer Allgemeinheit zurückgreifen. In dieser Weise ist die Beugung an der kreisförmigen Öffnung (bzw. an der Kreisscheibe) für kleine Werte des Verhältnisses Radius zu Wellenlänge durch Reihenentwicklungen (nach „Sphäroidfunktionen“) bzw. durch Ansatz geeigneter Potentiale von MEIXNER und ANDREJEWSKI² behandelt worden. Eine strenge Lösung

¹ HÖNL, H.: Z. Physik **131**, 290 (1952). Im folgenden als A zitiert.

² MEIXNER, J.: Z. Naturforsch. **3a**, 506 (1948). — MEIXNER, J.; u. W. ANDREJEWSKI: Ann. Phys. (6) **7**, 157 (1950).

für die Beugung akustischer Wellen am Spalt geben unter Verwendung geeigneter elliptisch-hyperbolischer Koordinaten MORSE und RUBINSTEIN¹. Wir werden zeigen, daß unsere Methode der simultanen Integralgleichungen beim Spaltproblem für kleine Werte von ε auf sehr direktem Wege zum Ziel führt.

2. Integralgleichungen und Lösungsansatz.

Wir unterscheiden, wie erwähnt, die beiden Hauptfälle, daß a) der elektrische Feldvektor, b) der magnetische Feldvektor *parallel* zu den Spalträndern schwinde. Der als vollkommener Leiter vorausgesetzte Beugungsschirm liege in der x, y -Ebene, die Spaltränder seien $x = \pm b$, der Einfall der ebenen linear polarisierten Welle erfolge aus der Richtung der negativen z -Achse (vgl. I). Die Ausbreitungsgleichungen für das \mathfrak{E} , \mathfrak{H} -Feld im Vakuum sind

$$\Delta \mathfrak{E} + k^2 \mathfrak{E} = 0, \quad \Delta \mathfrak{H} + k^2 \mathfrak{H} = 0 \quad (1)$$

und die Randbedingungen zu *beiden* Seiten des Schirmes

$$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = 0. \quad (2)$$

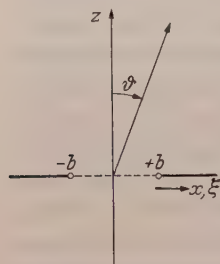


Fig. 1. Querschnitt durch die Spaltöffnung. ϑ Ablenkungswinkel.

Diese Bedingungen zusammen mit der Koppelung der Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} durch die MAXWELLSchen Gleichungen, der Ausstrahlungsbedingung im Unendlichen (SOMMERFELD) und der Kantenbedingung (MEIXNER) bestimmen das elektromagnetische Wellenfeld eindeutig². In den beiden Hauptfällen haben wir zu setzen:

a) „Elektrischer Fall“:

$$\mathfrak{E}_y = |\mathfrak{E}| = u_1, \quad \mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_z = 0. \quad (3)$$

Die Randbedingung für u_1 ist dann nach (2):

$$u_1 = 0. \quad (4)$$

b) „Magnetischer Fall“:

$$\mathfrak{H}_y = |\mathfrak{H}| = u_2, \quad \mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_z = 0. \quad (5)$$

Die Randbedingung für u_2 ergibt sich aus der MAXWELLSchen Forderung $\dot{\mathfrak{E}} = c \operatorname{rot} \mathfrak{H}$; diese führt, angewandt auf $\mathfrak{E}_x = 0$, wegen (5) unmittelbar auf

$$\frac{\partial u_2}{\partial z} = 0. \quad (6)$$

¹ MORSE, P. M., u. P. J. RUBINSTEIN: Phys. Rev. **54**, 895 (1938).

² Vgl. hierzu z. B. A. SOMMERFELD: Theoretische Physik, Bd 4. (Optik), § 38.

Die Wellenfelder u_1 und u_2 sollen entsprechend unseren Darlegungen in A als FOURIER-Integrale angesetzt werden. Für die beiden Hauptfälle haben wir die Darstellungen¹:

a) bei der Randbedingung $u_1=0$:

$$u_1(x, z) = \begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\alpha) e^{ik(\alpha x + \gamma z)} d\alpha & \text{für } z \geq 0 \\ e^{ikz} - e^{-ikz} + \int_{-\infty}^{+\infty} g(\alpha) e^{ik(\alpha x - \gamma z)} d\alpha & \text{für } z \leq 0, \end{cases} \quad (7)$$

b) bei der Randbedingung $\partial u_2 / \partial z = 0$:

$$u_2(x, z) = \begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} h(\alpha) e^{ik(\alpha x + \gamma z)} d\alpha & \text{für } z \geq 0 \\ e^{ikz} + e^{-ikz} - \int_{-\infty}^{+\infty} h(\alpha) e^{ik(\alpha x - \gamma z)} d\alpha & \text{für } z \leq 0. \end{cases} \quad (8)$$

Die Forderungen der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, der Randbedingungen und der Stetigkeit von u und $\partial u / \partial z$ in der Schirmebene $z=0$ führen dann auf die simultan zu erfüllenden Integralgleichungen:

a) für die FOURIER-Amplituden $g(\alpha)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\alpha) e^{ik\xi\alpha} d\alpha = 0 \quad \text{für } |\xi| > b, \quad (9)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \gamma \cdot g(\alpha) e^{ik\xi\alpha} d\alpha = 1 \quad \text{für } |\xi| < b; \quad (10)$$

b) für die FOURIER-Amplituden $h(\alpha)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \gamma \cdot h(\alpha) e^{ik\xi\alpha} d\alpha = 0 \quad \text{für } |\xi| > b, \quad (11)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} h(\alpha) e^{ik\xi\alpha} d\alpha = 1 \quad \text{für } |\xi| < b. \quad (12)$$

Dabei ist $\alpha^2 + \gamma^2 = 1$ und bezüglich γ gilt die Vorzeichenbestimmung

$$\gamma = \begin{cases} +\sqrt{1-\alpha^2} & \text{für } |\alpha| \leq 1 \\ +i\sqrt{\alpha^2-1} & \text{für } |\alpha| > 1. \end{cases} \quad (13)$$

Wie gezeigt werden kann, werden bei den Ansätzen (7) und (8) durch die Integralgleichungen (9) bis (12) die SOMMERFELDSche Ausstrahlungsbedingung und die MEIXNERSche Kantenbedingung automatisch erfüllt².

¹ Vgl. hierzu A, insbesondere § 3.

² HÖNL, H., u. A.-W. MAUE: Z. Physik **132**, 569 (1952).

Die Gln. (9) und (10) wurden schon in I durch einen geeigneten Ansatz gelöst. Der Grundgedanke der Auflösung bestand darin, daß $g(\alpha)$ in Gestalt einer unendlichen Funktionenreihe angesetzt wurde, deren jedes einzelne Glied eine homogene Integralgleichung vom Typus (9) befriedigt; die noch unbekannten Koeffizienten der Reihe ergeben sich dann aus der inhomogenen Integralgleichung (10). Ganz entsprechend wird man bei Auflösung des Gleichungssystems (11) und (12) für $h(\alpha)$ vorgehen. Dieses Verfahren bestimmt den Gang der weiteren Entwicklungen allerdings noch nicht eindeutig, da die homogenen Integralgleichungen (9) und (11) im Prinzip durch verschiedene Funktionenreihen für $g(\alpha)$ und $h(\alpha)$ befriedigt werden können. Maßgebend wird hierbei die Konvergenz der Reihen bei Entwicklung nach dem Parameter $\varepsilon = kb$ sein müssen.

Wir bemerken zunächst, daß die homogenen Integralgleichungen (9) und (11) auch in der Form

$$\int_0^\infty g(\alpha) \cos(\zeta \alpha) d\alpha = 0 \quad \text{für} \quad |\zeta| > \varepsilon, \quad (9')$$

$$\int_0^\infty \gamma h(\alpha) \cos(\zeta \alpha) d\alpha = 0 \quad \text{für} \quad |\zeta| > \varepsilon \quad (11')$$

geschrieben werden können, wenn wir $\zeta = k\xi$ einführen. Wir verweisen für das weitere auf die SONINE-SCHAFHEITLINSchen diskontinuierlichen Integrale¹:

$$\int_0^\infty J_n(\lambda t) \cos(\mu t) \frac{dt}{t} = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\lambda^n \cos(\frac{1}{2} n \pi)}{n \{ \mu + \sqrt{\mu^2 - \lambda^2} \}^n} & \text{für} \quad \mu > \lambda \\ \frac{1}{n} \cos \left\{ n \arcsin \frac{\mu}{\lambda} \right\} & \text{für} \quad \mu < \lambda \end{array} \right\} \quad (14a)$$

(λ, μ reell ≥ 0 , $Re n > 0$);

$$\int_0^\infty J_n(\lambda t) \cos(\mu t) dt = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{-\lambda^n \sin(\frac{1}{2} n \pi)}{\sqrt{\mu^2 - \lambda^2} (\mu + \sqrt{\mu^2 - \lambda^2})^n} & \text{für} \quad \mu > \lambda \\ \cos \left\{ n \arcsin \frac{\mu}{\lambda} \right\} & \text{für} \quad \mu < \lambda \end{array} \right\} \quad (14b)$$

(λ, μ reell ≥ 0 , $Re n > -1$).

Das Integral (14a) verschwindet für $\mu > \lambda$ für alle ungeraden $n = 2m + 1$, das Integral (14b) dagegen für alle geraden $n = 2m$ (m ganzzahlig $= 0, 1, 2, \dots$). Es ist daher naheliegend, zur Lösung der Integralgleichungen

¹ Vgl. MAGNUS-OBERHETTINGER, Formeln und Sätze der mathematischen Physik, S. 36/37. Springer 1943. J_n bedeutet die BESSEL-Funktion mit dem Index n .

(9') und (11') für $g(\alpha)$ bzw. $h(\alpha)$ Ansätze wie

$$\sum_m A_m \frac{J_{2m+1}(\varepsilon \alpha)}{\alpha} \quad \text{oder} \quad \sum_m B_m J_{2m}(\varepsilon \alpha)$$

zu versuchen¹. Wir entscheiden uns für die Zuordnungen:

$$g(\alpha) = \sum_{m=0}^{\infty} A_m \frac{J_{2m+1}(\varepsilon \alpha)}{\alpha}, \quad (15)$$

$$\gamma \cdot h(\alpha) = \sum_{m=0}^{\infty} B_m J_{2m}(\varepsilon \alpha). \quad (16)$$

In I wurde gezeigt, daß sich der Ansatz (15) für die Behandlung der Spaltbeugung im „elektrischen Fall“ als geeignet erweist. Derselbe Ansatz würde jedoch beim „magnetischen Fall“ auf Konvergenzschwierigkeiten stoßen. Dagegen wird, wie weiterhin gezeigt werden soll, die Behandlung dieses Falles beim Ansatz (16) ermöglicht. Hinzu tritt noch ein weiteres Argument. Nach der Kantenbedingung — die, sofern die Auflösung der Integralgleichungen gelingt, automatisch erfüllt ist — ist zu verlangen, daß sich Wellenamplitude und Energiedichte in der Nähe der Spaltränder im elektrischen und magnetischen Falle analog verhält, d.h. bei Annäherung an die Ränder mit der gleichen Potenz des Abstandes zu- bzw. abnimmt; für die Art der Singularitäten des Wellenfeldes ist aber bei der FOURIER-Analyse des Wellenfeldes gerade das Verhalten bei großen Werten von $\pm \alpha$ maßgebend. Nach (15) und (16) ist mit Rücksicht auf (13) die asymptotische Abnahme von $g(\alpha)$ und $h(\alpha)$ für große $|\alpha|$ -Werte aber die gleiche, nämlich beidemal proportional $\alpha^{-\frac{3}{2}}$. Nachdem gezeigt werden konnte, daß im „elektrischen Fall“ der Ansatz (15) zum Ziele führt, darf daher angenommen werden, daß im „magnetischen Falle“ gerade beim Ansatz (16) eine entsprechende Behandlung durchführbar wird².

3. Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten A_m und B_m .

Die Entwicklungskoeffizienten A_m und B_m , Gln. (14) und (15), ergeben sich nunmehr aus den inhomogenen Integralgleichungen (10) und

¹ Prinzipiell gibt es noch andere Ansätze, z.B. mit BESSEL-Funktionen mit halbzahligen Index, die jedoch beim Spaltproblem — anders als bei der Beugung an der kreisförmigen Öffnung (vgl. die folgende Arbeit in diesem Heft) — nicht zum Ziele führen.

² Wie sich aus der SOMMERFELDSchen Lösung für die Beugung elektromagnetischer Wellen an der Halbebene entnehmen läßt, nimmt sowohl im elektrischen wie im magnetischen Falle die Wellenamplitude $u = \mathfrak{E}_y$ bzw. $= \mathfrak{H}_y$ wie $1/\sqrt{r}$ gegen die Spaltränder ab (während die Energiedichte in beiden Fällen wie $1/r$ zunimmt). Es ist leicht zu sehen, daß die Abnahme von u wie $1/\sqrt{r}$ gegen die Spaltränder gerade bei einem asymptotischen Verhalten von $g(\alpha)$ und $h(\alpha)$ wie $\alpha^{-\frac{3}{2}}$ für große Werte von $|\alpha|$ herauskommt.

(12). Diese lassen sich mit Rücksicht auf (13) jetzt umformen in:

$$\sum_{m=0}^{\infty} A_m \left\{ \int_0^1 \frac{J_{2m+1}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha)}{\alpha} d\alpha + \right. \\ \left. + i \int_1^{\infty} \frac{J_{2m+1}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha)}{\alpha} d\alpha \right\} = \frac{1}{2} \quad \text{für} \quad |\zeta| < \varepsilon \quad (10')$$

und

$$\sum_{m=0}^{\infty} B_m \left\{ \int_0^1 \frac{J_{2m}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha)}{\sqrt{1-\alpha^2}} d\alpha - i \int_1^{\infty} \frac{J_{2m}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha)}{\sqrt{\alpha^2-1}} d\alpha \right\} = \frac{1}{2} \quad \text{für} \quad |\zeta| < \varepsilon. \quad (12')$$

a) Elektrischer Fall.

Die Berechnung des Koeffizienten A_m wurde in I, § 2 als Potenzreihenentwicklung nach $\varepsilon = kb$ für den „engen“ Spalt ($\varepsilon \ll 1$) bereits durchgeführt. Wir wiederholen hier, soweit für den Vergleich mit dem magnetischen Fall nötig, nur die wichtigsten Rechenschritte. Zunächst schreiben wir an Stelle von (10') kürzer:

$$\sum_{m=0}^{\infty} A_m (\Phi_m^{(1)} + i \Phi_m^{(2)}) = \frac{1}{2} \quad \text{für} \quad |\zeta| < \varepsilon. \quad (10'')$$

Unter Einführung von

$$\omega(\alpha) = 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{\alpha^2}} = \frac{1}{2} \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{2 \cdot 4} \frac{1}{\alpha^4} + \dots \quad (17)$$

läßt sich $\Phi_m^{(2)}$ in drei Teilintegrale zerlegen:

$$\Phi_m^{(2)} = \alpha_m + \beta_m + \gamma_m \quad \left\{ \begin{aligned} &= \int_0^{\infty} J_{2m+1}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha) d\alpha - \int_0^1 J_{2m+1}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha) d\alpha - \\ &\quad - \int_1^{\infty} \omega(\alpha) J_{2m+1}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha) d\alpha. \end{aligned} \right. \quad (18)$$

Es ist leicht zu sehen, daß die Teilintegrale β_m wie ε^{2m+1} und die γ_m wie ε^1 mit abnehmendem ε verschwinden, daß dagegen α_m wie ε^{-1} anwächst; es ist nämlich, vgl. (14b):

$$\alpha_m(x) = \int_0^{\infty} J_{2m+1}(\varepsilon \alpha) \cos(\zeta \alpha) d\alpha = \frac{\cos\{(2m+1) \arcsin x\}}{\varepsilon \sqrt{1-x^2}} \quad \left\{ \begin{aligned} &= (-1)^m \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot U_{2m}^*(x), \end{aligned} \right. \quad (18a)$$

wenn wir $x = \xi b = \zeta \varepsilon$ einführen und unter den $U_n^*(x)$ TSCHEBYSCHEFFsche Polynome 2. Art¹ verstehen; insbesondere wird $U_0^*(x) = 1$, während alle höheren $U_n^*(x)$ Polynome n -ten Grades in x sind. Ferner verschwindet $\Phi_m^{(1)}$ wie ε^{2m+1} mit abnehmendem ε . Behält man in (10') bzw. (10'') nur die mit abnehmendem ε immer mehr überwiegenden Glieder bei, so erhält man in erster Näherung

$$i \sum_{m=0}^{\infty} A_m \alpha_m(x) = \frac{1}{2} \quad \text{für} \quad |x| < 1,$$

und da nur $\alpha_0(x) = 1$ ε konstant ist, so ergibt sich wegen der Eindeutigkeit der Entwicklung in x unmittelbar:

$$A_0 = \frac{\varepsilon}{2i}, \quad A_m = 0 \quad \text{für} \quad m = 1, 2, \dots \quad (19)$$

Somit wird nach (15) in *erster Näherung*:

$$g(\alpha) = \frac{\varepsilon}{2i} \frac{J_1(\varepsilon \alpha)}{\alpha}. \quad (20)$$

Ferner wird nach (7) und (20) mit Rücksicht auf (14a) [vgl. auch I, Gln. (1.9) und (1.14)]:

$$u_1(\xi, 0) = \bar{u}_1(\xi) = \frac{\varepsilon}{i} \sqrt{1 - \frac{\xi^2}{b^2}}. \quad (21)$$

Die höheren Näherungen ergeben sich aus (10') bzw. (10''), wenn man die auftretenden Integrale konsequent nach Potenzen von ε entwickelt. Stellt man die linke Seite von (10'') als Reihe nach TSCHEBYSCHEFFschen Polynomen dar, so müssen, da die rechte Seite konstant ist, alle Koeffizienten mit Ausnahme dessen von $U_0^*(x)$ verschwinden. Man erhält so ein unendliches Gleichungssystem, das eine sukzessive Auflösung nach den A_m gestattet. In *zweiter Näherung* ergibt sich²:

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= \frac{\varepsilon}{2i} \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \left(-\ln \frac{\gamma \varepsilon}{2} + \frac{4}{3} + i\pi \right) + \dots \right\} \\ A_1 &= \frac{\varepsilon^3}{32i} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

¹ Wegen der Bezeichnungen vgl. man MAGNUS-OBERHETTINGER (Springer 1943), S. 78/79. Dort wird

$$U_n^*(x) = \frac{\sin[(n+1) \arcsin x]}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{U_{n+1}(x)}{\sqrt{1-x^2}}$$

definiert. In I hatten wir an Stelle der „gesternen“ Polynome $U_n^*(x)$ die $U_n(x)$ benutzt.

² Vgl. hierzu I, Gln. (2.22); die Koeffizienten A_m sind in I mit C_m bezeichnet. — Die dortige Angabe der Formeln (2.22) war noch *nicht* korrekt. Gegenüber einer parallel laufenden Untersuchung von R. MÜLLER und K. WESTPFAHL [Z. Physik **134**, 245 (1952)] bestanden in der Koeffizientenbestimmung zweiter Näherung zunächst geringfügige Unterschiede. Man vgl. jedoch hierzu die Anmerkung bei der Korrektur (am Schluß dieser Arbeit).

b) *Magnetischer Fall.*

Die Berechnung der Koeffizienten B_m im magnetischen Fall (magnetische Feldstärke parallel den Spalträndern) läßt sich in weitgehender, aber keineswegs vollständiger Analogie zur Berechnung der A_m im elektrischen Fall durchführen. Zunächst schreiben wir an Stelle der Integralgleichung (11') kürzer:

$$\sum_{m=0}^{\infty} B_m (\Psi_m^{(1)} - i \Psi_m^{(2)}) = \frac{1}{2} \quad \text{für} \quad |\zeta| < \varepsilon. \quad (12'')$$

Um die *erste* Näherung von $h(\alpha)$, d. h. den Koeffizienten B_0 , zu bestimmen, genügt wiederum die Untersuchung des Unendlichwerdens der in (12') bzw. (12'') auftretenden Integrale mit verschwindendem ε . Man überzeugt sich [durch Entwicklung von $J_{2m}(\varepsilon\alpha)$ in eine Potenzreihe] unmittelbar, daß das Integral

$$\Psi_m^{(1)} = \int_0^1 \frac{J_{2m}(\varepsilon\alpha) \cos(\zeta\alpha)}{\sqrt{1-\alpha^2}} d\alpha \quad (12a)$$

sich in eine rasch konvergierende Potenzreihe nach ε^2 , beginnend mit ε^{2m} , entwickeln läßt. Eine entsprechende Potenzreihenentwicklung ist dagegen bei

$$\Psi_m^{(2)} = \int_1^{\infty} \frac{J_{2m}(\varepsilon\alpha) \cos(\zeta\alpha)}{\sqrt{\alpha^2-1}} d\alpha \quad (12b)$$

wegen des unendlichen Integrationsgebiets nicht ohne weiteres möglich: für $m=0$ wird das Integral im Limes $\varepsilon \rightarrow 0$ divergent. Um die Art des Unendlichwerdens für $m=0$ zu ermitteln, substituieren wir $y = \varepsilon \sqrt{\alpha^2-1}$, wodurch $\Psi_m^{(2)}$ in

$$\int_0^{\infty} \frac{J_0(\sqrt{\varepsilon^2+y^2}) \cos(x\sqrt{\varepsilon^2+y^2})}{\sqrt{\varepsilon^2+y^2}} dy$$

übergeht ($x = \zeta/\varepsilon$). Nach Wahl einer Größe q , die der Bedingung $\varepsilon \ll q \ll y_1$ unterliegt, worin y_1 die erste Nullstelle von $J_0(y)$ ist, läßt sich $\Psi_m^{(2)}$ mit hinreichender Näherung durch

$$\int_0^q \frac{dy}{\sqrt{\varepsilon^2+y^2}} + \int_q^{\infty} \frac{J_0(y) \cos(xy)}{y} dy$$

darstellen; hierin hat das erste Integral den angenäherten Wert $\ln(2q/\varepsilon)$, während das zweite eine bestimmte Funktion $f(x, q)$ ist. Wir finden daher

$$\Psi_0^{(2)} \approx -\ln \varepsilon + \ln 2q + f(x, q).$$

Bei einer strengeren Berechnung fällt natürlich q im Endresultat heraus und wir haben genauer:

$$\Psi_0^{(2)} = -\ln \varepsilon + \sum_{n=0}^{\infty} b_{0,n}(x, \ln \varepsilon) \varepsilon^{2n} \quad (23)$$

mit noch zu bestimmenden $b_{0,n}(x, \ln \varepsilon)$. Für die erste Näherung ist das Glied $-\ln \varepsilon$ ausreichend. Indem wir uns auf dieses von x unabhängige Glied als im Limes $\varepsilon \rightarrow 0$ alle anderen Glieder auf der linken Seite von (12'') überwiegend beschränken, erhalten wir aus (12'') unmittelbar

$$B_0 = \frac{1}{2i \ln \varepsilon}. \quad (24)$$

Bei einer etwas genaueren Abschätzung ergibt sich¹

$$B_0 = \frac{1}{2 \left(\pi + i \ln \frac{\gamma \varepsilon}{2} - i \frac{19}{48} \right)}, \quad (24')$$

worin $\gamma = 0,5772 \dots$ die EULERSche Konstante bedeutet (das letzte Glied $-i \frac{19}{48}$ ist ein Näherungswert). — Hiermit sind wir in den Stand gesetzt, das Wellenfeld in *erster Näherung* anzugeben. Durch Eintragen von (24) bzw. (24') in (16) erhält man:

$$h(\alpha) = \frac{1}{2i(\ln \varepsilon + a)} \cdot \frac{J_0(\varepsilon \alpha)}{\sqrt{1 - \alpha^2}}, \quad (25)$$

wobei über die Konstante a je nach den Genauigkeitsansprüchen noch verschieden verfügt werden kann. Nach (24') wäre

$$a = \ln \frac{\gamma}{2} - \frac{19}{48} - i\pi \quad (25a)$$

zu setzen.

Was weiter das Verhalten des Wellenfeldes in der Schirmebene $z = 0$ betrifft, so ist zunächst nach (8) und (12)

$$u_2(\xi, 0) = \bar{u}_2(\xi) = 1 \quad \text{für} \quad |\xi| < b. \quad (26)$$

Darüber hinaus läßt Gl. (16) auch eine Darstellung von $v_2 = \partial u_2 / \partial z$ in der Schirmebene zu. Wir haben nämlich, vgl. (8),

$$\begin{aligned} \bar{v}_2(\xi) &= \left(\frac{\partial u_2}{\partial z} \right)_{z=0} = 2i k \int_0^\infty \gamma h(\alpha) \cos(\xi \alpha) d\alpha \\ &= 2i k \sum_{m=0}^\infty B_m \int_0^\infty J_{2m}(\varepsilon \alpha) \cos(\xi \alpha) d\alpha \end{aligned}$$

und daher nach (14b)

$$\bar{v}_2(\xi) = 2i k \sum_{m=0}^\infty B_m \frac{\cos [2m \arcsin (\xi/b)]}{\varepsilon \sqrt{1 - (\xi/b)^2}} \quad \text{für} \quad |\xi| < b.$$

¹ ZIMMER, E.: Staatsexamensarbeit. Freiburg i. Br. 1953.

Mit Rücksicht auf die Definition der TSCHEBYSCHESCHEN *Polynome* 1. Art¹ $T_n(x)$ ist

$$\cos(2m \arcsin x) = (-1)^m T_{2m}(x), \quad (27)$$

daher wird

$$\bar{v}_2(\xi) = \frac{2i\hbar}{\varepsilon} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m B_m \frac{T_{2m}(\xi/b)}{\sqrt{1 - (\xi/b)^2}} \quad \text{für} \quad |\xi| < b. \quad (28)$$

In erster Näherung erhält man somit wegen (24') bzw. (25) und $T_0(x) = 1$:

$$\bar{v}_2(\xi) = \frac{\hbar}{\varepsilon(\ln \varepsilon + a)} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - (\xi/b)^2}}. \quad (29)$$

Außerhalb des Spaltes, für $|\xi| > b$, ist dagegen nach der Randbedingung $\bar{v}_2(\xi) = 0^2$.

Die höheren Näherungen ergeben sich bei systematischer Entwicklung der Integrale $\Psi_m^{(1)}$ und $\Psi_m^{(2)}$ nach Potenzen von ε^2 . Wir geben hier nur das allgemeine Schema an und verweisen bezüglich der Einzelbegründungen auf die Arbeit von E. ZIMMER³. — Man findet in Ergänzung zu (23):

$$\left. \begin{aligned} \Psi_m^{(1)} &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{m,n}(x, \ln \varepsilon) \varepsilon^{2(m+n)} & \text{für} \quad m = 0, 1, 2, \dots \\ \Psi_m^{(2)} &= \sum_{n=0}^{\infty} b_{m,n}(x, \ln \varepsilon) \varepsilon^{2n} & \text{für} \quad m \geq 1. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Das durch Einsetzen von (23) und (30) in (12'') und Vergleich der Koeffizienten von $T_{2m}(x)$ entstehende unendliche Gleichungssystem für die B_m gestattet eine sukzessive Auflösung³. Man erhält so für die B_m ein

¹ Siehe MAGNUS-OBERHETTINGER, S. 78.

² Das Ergebnis (29) gestattet einen Vergleich mit einer Angabe von A. SOMMERFELD in seiner „Optik“, § 39, Gln. (19) und (22)ff. Hiernach ist die funktionale Abhängigkeit bei $\bar{v}_2(\xi)$ — dort mit $\omega(x)$ bezeichnet — in erster Näherung genau dieselbe wie bei SOMMERFELD. Wie schon in I, S. 312, Fußnote 2, hervorgehoben wurde, fehlt bei SOMMERFELD im Ansatz für die GREENSCHE Funktion ein Faktor $i\pi/2$. Nach Anbringung dieser Korrektur wird in erster Näherung weitgehende Übereinstimmung mit SOMMERFELD erreicht. Da bei SOMMERFELD $\ln \varepsilon$ nur in der Verbindung $\ln \frac{\gamma \varepsilon}{4i}$ auftritt, so wäre nach SOMMERFELD

$$a = \ln \gamma - \ln 4 - i \frac{\pi}{2}$$

zu setzen, was mit (25a) nicht genau übereinstimmt. Dasselbe gilt auch für ein entsprechendes Ergebnis von R. MÜLLER und K. WESTPHAL, a. a. O. [siehe hierzu die Anmerkung bei der Korrektur (am Schlusse dieser Arbeit)]. — Dagegen muß betont werden, daß der SOMMERFELDSche Ansatz (13), S. 285, für höhere Näherungen von $\bar{v}_2(\xi)$ nicht mehr brauchbar sein kann, wie der Vergleich mit obiger Darstellung (28) zeigt. Man vgl. hierzu auch I, Fußnote 2, S. 310.

³ ZIMMER, E.: a. a. O.

Schema der Form:

$$B_m = \sum_{n=0}^{\infty} C_{m,n} (\ln \varepsilon) \cdot \varepsilon^{2(m+n)}. \quad (31)$$

Wir geben hier die Endformeln in *zweiter Näherung* an¹:

$$\left. \begin{aligned} B_0 &= \frac{1}{2i(\ln \varepsilon + a)} \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \left(1 + \frac{7}{16} \cdot \frac{1}{\ln \varepsilon + a} \right) + \dots \right\} \\ B_1 &= \frac{i\varepsilon^2}{8} \left(1 + i \frac{15}{16} \frac{1}{\ln \varepsilon + a} + \dots \right), \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

wobei a entsprechend (25a) einzusetzen ist.

Auf die Diskussion dieses Ergebnisses sowie von (22) gehen wir erst im folgenden Abschnitt ein.

4. Intensität und Polarisation des gebeugten Wellenfeldes.

Nach Ermittlung des FOURIER-Amplituden $g(\alpha)$ und $h(\alpha)$ in erster und zweiter Näherung wenden wir uns zur Diskussion der Intensitätsverteilung und der Polarisationsverhältnisse im gebeugten Wellenfeld. In hinreichend großer Entfernung von der beugenden Spaltöffnung — in der „Wellenzone“ — hat das Wellenfeld den Charakter einer von der Mittellinie $x = z = 0$ des Spaltes ausgehenden Zylinderwelle. Da das elektromagnetische Wellenfeld in der Wellenzone streng transversal wird (wobei in den beiden Hauptfällen nur einmal der elektrische, das andere Mal der magnetische Vektor parallel den Spalträndern schwingt), so genügt für die Beurteilung der Feldverteilung vollständig die Kenntnis der skalaren Größen $u_1 = \xi_y$ bzw. $u_2 = \xi_z$. Die Intensität des Feldes, gemessen durch den POYNTINGSchen Energievektor, wird proportional $|u_1|^2$ bzw. $|u_2|^2$.

Zunächst ist es aber nötig, von den FOURIER-Amplituden $g(\alpha)$ und $h(\alpha)$ zu der azimuthalen Amplituden- und Energieverteilung im Beugungsfeld überzugehen. Wir setzen daher, indem wir den Abbeugungswinkel ϑ gemäß

$$\alpha = \sin \vartheta, \quad \gamma = \sqrt{1 - \alpha^2} = \cos \vartheta \quad (33)$$

eingeführen (s. Fig. 1), für $z > 0$:

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} A(\vartheta) e^{ik(\sin \vartheta \cdot x + \cos \vartheta \cdot z)} d\vartheta \\ u_2 &= \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} B(\vartheta) e^{ik(\sin \vartheta \cdot x + \cos \vartheta \cdot z)} d\vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Der Vergleich mit (7) und (8) ergibt

$$A(\vartheta) = g(\sin \vartheta) \cos \vartheta, \quad B(\vartheta) = h(\sin \vartheta) \cos \vartheta. \quad (35)$$

¹ Man vgl. hierzu die Anmerkung bei der Korrektur.

In (34) haben wir die Integrationsgrenzen von ϑ gleich $\pm\pi/2$ gesetzt, also nicht entsprechend $\alpha = \pm\infty$ wie in (7) und (8). Dies ist berechtigt, da die Integrationsbereiche $|\alpha| > 1$ nur zu dem in $|z|$ exponentiell abklingenden Feld der am Schirm haftenden *Oberflächenwellen* einen Beitrag liefern, während jede Beobachtung von FRAUNHOFERScher Beugung einen Bereich von *Raumwellen* erfaßt. Übrigens ist nach (7) und (8) das nach vorwärts und rückwärts gebeugte Wellenfeld ganz gleich beschaffen, so daß wir uns im folgenden auf den Winkelbereich $-\pi/2 < \vartheta < +\pi/2$ beschränken können.

Weiterhin können wir hinsichtlich der *einfallenden* Strahlung verschiedene Annahmen machen. Die charakteristischen *Hauptfälle* sind:

a) Die einfallende Strahlung ist *vollständig polarisiert* (wie bei Versuchen mit künstlich erzeugten Ultrakurzwellen).

b) Die einfallende Strahlung ist *vollständig unpolarisiert* (wie bei Versuchen mit natürlichem Licht).

Sofern wir zunächst nur nach den *relativen Intensitätsverhältnissen* fragen, haben wir als Maß für diese:

a) Bei vollständig *polarisierter* einfallender Welle im elektrischen und magnetischen Fall:

$$I_{\parallel} = |A(\vartheta)|^2, \quad I_{\perp} = |B(\vartheta)|^2. \quad (36)$$

Sind in der einfallenden Welle die Wellenfelder mit parallel und senkrecht schwingenden elektrischen Feldstärken im Verhältnis der relativen (im allgemeinen komplexen) Amplituden a und b *gemischt*, so wird die Intensität

$$I = |aA(\vartheta)|^2 + |bB(\vartheta)|^2. \quad (37)$$

In diesem Falle ist die gebeugte Strahlung im allgemeinen (nach Maßgabe des Winkels ϑ) *elliptisch* polarisiert.

b) Ist die einfallende Strahlung dagegen *unpolarisiert*, so haben wir für die gebeugte Strahlung die *Intensitätsverteilung*

$$I = \frac{1}{2} \{ |A(\vartheta)|^2 + |B(\vartheta)|^2 \} \quad (38)$$

und (nach der gewöhnlichen Definition¹) den *Polarisationsgrad*

$$II = \frac{|A|^2 - |B|^2}{|A|^2 + |B|^2}. \quad (39)$$

Wir wollen die vorstehenden allgemeinen Formeln nunmehr auf die Darstellung des gebeugten Wellenfeldes für den *sehr engen Spalt* anwenden. Wir begnügen uns bei der Diskussion mit der *ersten Näherung*, da schon nach dieser charakteristische Erscheinungen zu erwarten sind.

¹ Vgl. z.B. M. BORN: Optik, S. 290. Berlin: Springer 1933.

Wir berechnen zunächst die Intensität des gebeugten Wellenfeldes hinter dem Beugungsschirm für die erste Näherung. Nach (20) und (25) haben wir zunächst

$$g(\alpha) = \frac{\varepsilon^2}{2i} \frac{J_1(\varepsilon \alpha)}{\varepsilon \alpha}, \quad h(\alpha) = \frac{1}{2i(\ln \varepsilon + a)} \frac{J_0(\varepsilon \alpha)}{\sqrt{1 - \alpha^2}}; \quad (40)$$

daher bei Einführung von

$$\eta = \varepsilon \alpha = \varepsilon \sin \vartheta \quad (41)$$

nach (33) und (35):

$$\left. \begin{aligned} A(\vartheta) &= \frac{\varepsilon^2}{2i} \frac{J_1(\eta)}{\eta} \cos \vartheta \\ B(\vartheta) &= \frac{1}{2i(\ln \varepsilon + a)} J_0(\eta) \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

und endlich nach (36):

$$\left. \begin{aligned} I_{\parallel} &\sim \frac{\varepsilon^4}{4} \left(\frac{J_1(\eta)}{\eta} \right)^2 \cos^2 \vartheta \\ I_{\perp} &\sim \frac{1}{4 |\ln \varepsilon + a|^2} [J_0(\eta)]^2. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Die Winkelabhängigkeit der Beugungsintensität kommt einerseits in dem Faktor $\cos^2 \vartheta$ bei I_{\parallel} , der bei I_{\perp} fehlt, andererseits durch die verschiedene Abhängigkeit von η in charakteristischer Weise zum Ausdruck. Doch fällt die letztere Abhängigkeit im allgemeinen nur wenig ins Gewicht, da sich für kleine Werte von ε die Beugungsfunktionen innerhalb des ganzen Winkelbereiches $-\frac{\pi}{2} < \vartheta < +\frac{\pi}{2}$ nur wenig ändern; auf den Faktor $\cos^2 \vartheta$ werden wir noch zurückkommen.

Dagegen haben die von ε abhängigen Faktoren praktisch (z.B. für Mikrowellen) die größte Bedeutung. Nach (43) wird für $\varepsilon = 2\pi b/\lambda$ die Intensität I_{\parallel} fast völlig unterdrückt, während demgegenüber I_{\perp} (wegen der nur logarithmistischen Intensitätsabnahme) erst für *sehr* kleine Werte ε verschwindet. Dies hat unter anderem zur Folge, daß bei einfallender unpolarisierter Strahlung die abgebeugte Strahlung fast völlig polarisiert ist, so nämlich, daß die elektrische Feldstärke fast senkrecht zur Spaltöffnung schwingt. Der Effekt ist qualitativ bei der Beugung elektromagnetischer cm-Wellen an Drahtgittern sehr einfach nachzuweisen¹.

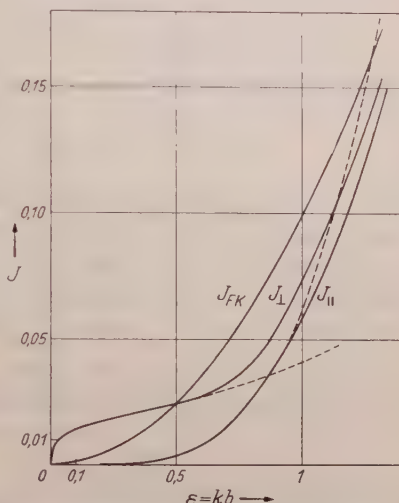


Fig. 2. Intensitätsverlauf für $\vartheta = 0$ als Funktion von $\varepsilon = 2\pi b/\lambda$ für parallel und senkrecht zu den Spaltändern schwingende elektrische Feldstärke (I_{\parallel} und I_{\perp}) im Vergleich zur FRESNEL-KIRCHHOFF'schen Beugungstheorie (I_{FK}). Die ausgezogenen Kurvenzüge von I_{\parallel} und I_{\perp} sind im oberen Teil extrapoliert, die gestrichelten entsprechend der zweiten und dritten Näherung berechnet (s. auch Fußnote 2, S. 210).

¹ Siehe etwa G. F. HULL: J. of Phys. **17**, 559 (1949).

Fig. 2 zeigt den Verlauf von I_{\parallel} und I_{\perp} für $\vartheta=0$ als Funktion des Parameters $\varepsilon = kb$. Zum Vergleich ist für größere Werte von ε die FRESNEL-KIRCHHOFFSche Beugungstheorie herangezogen, in welche die Formeln (43) mit wachsendem ε asymptotisch übergehen müssen. Nach der FRESNEL-KIRCHHOFFSchen Theorie ist¹

$$I_{FK} = |g_{FK}(\alpha)|^2 \cdot \cos^4 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\varepsilon^2}{\pi^2} \left(\frac{\sin \eta}{\eta} \right)^2 \cos^4 \frac{\vartheta}{2}. \quad (44)$$

Für $\vartheta=0$ haben wir daher die *relativen* Intensitäten:

$$I_{\parallel} \sim \frac{\varepsilon^4}{16}, \quad I_{\perp} \sim \frac{1}{4 |\ln \varepsilon + a|^2}, \quad I_{FK} \sim \frac{\varepsilon^2}{\pi^2}. \quad (45)$$

Das Übergangsgebiet zwischen den Formeln für den sehr engen und sehr weiten Spalt ist interpoliert².

Eigenartige Verhältnisse ergeben sich, wenn man zur genaueren Diskussion der Winkelabhängigkeit von Polarisierung und Intensität bei gegebenem kleinen ε übergeht. Nach den Formeln (42) und (43) hat es

¹ Nach der klassischen KIRCHHOFFSchen Formel wird die Wellenamplitude u in einem Aufpunkt P hinter dem Beugungsschirm durch das Integral

$$u(P) = \frac{1}{2i\lambda} \iint_{(\sigma)} \frac{e^{ik(r_0+r)}}{r_0 r} [\cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}) - \cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}_0)] d\sigma$$

dargestellt, wenn \mathbf{n} die Normale des Schirmes nach der der im Endlichen angenommenen Lichtquelle Q abgewandten Seite des Schirmes, \mathbf{r} und \mathbf{r}_0 die Radiusvektoren vom Element $d\sigma$ nach P und Q bedeuten (die Lichtquelle sende die Kugelwelle e^{ikr_0/r_0} aus); die Integration ist bekanntlich über die ganze Öffnung σ zu erstrecken (vgl. die bekannten Darstellungen der Optik). Demgemäß wird bei FRAUNHOFERscher Beugung (P und Q im Unendlichen) und bei senkrechtem Einfall der Primärwelle der „FRESNELSche Faktor“

$$K(\vartheta) = \frac{1}{2} [\cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}) - \cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}_0)] = \frac{\cos \vartheta + 1}{2} = \cos^2 \frac{\vartheta}{2},$$

also gleich dem Mittelwert $\frac{1}{2} [K_{\parallel}(\vartheta) + K_{\perp}(\vartheta)]$ der Faktoren $\cos \vartheta$ und 1 bei parallel und senkrecht zu den Spalträndern schwingender elektrischer Komponente nach der strengen Theorie. Andererseits wird beim Spalt

$$\iint_{(\sigma)} e^{ikr} d\sigma \sim \int_{-b}^{+b} e^{ik(\alpha - \alpha_0)\xi} d\xi = \varepsilon \frac{\sin \eta}{\pi \eta}$$

für $\alpha = \sin \vartheta$, $\alpha_0 = 0$, also nur Funktion von $\eta = kb \sin \vartheta$. Auch nach der KIRCHHOFFSchen Theorie läßt sich demnach die skalare Wellenamplitude in Faktoren $f(\eta) \cdot K(\vartheta)$ spalten, nur daß beide Faktoren *anders* als nach der strengen Theorie bestimmt werden.

² Die Interpolation zwischen den strengen Formeln für kleine Werte $\varepsilon = kb$ und der FRESNEL-KIRCHHOFFSchen Theorie kann formelmäßig nur sehr wenig genau durchgeführt werden, da die höheren Näherungen unbekannt sind. Immerhin dürfte die in Fig. 2 eingezeichnete Kurve für I_{\parallel} sicherer sein als die Kurve für I_{\perp} ; nach den durchgeführten Rechnungen (bis zur dritten Näherung) scheint eine Überschneidung der Kurven nicht ausgeschlossen.

zunächst den Anschein, als müßten Amplitude und Intensität in den beiden Hauptfällen mit wachsendem ϑ periodisch verschwinden und wieder auftauchen, und zwar derart, daß die Nullstellen von $A(\vartheta)$ und $I(\vartheta)$ [Nullstellen von $I_1(\vartheta)$] von denjenigen von $B(\vartheta)$ und $I_{\perp}(\vartheta)$ [Nullstellen von $I_0(\vartheta)$] weit getrennt liegen. Man überzeugt sich indessen leicht, daß diesen Nullstellen im Anwendungsbereich unserer Formeln (42) und (43) (für die *erste* Näherung) keine reellen ϑ -Werte mehr entsprechen. Man übersieht dies am einfachsten, wenn man die Lage der Nullstellen in einem Diagramm mit $\eta = \varepsilon \sin \vartheta$ als Abszisse und ε als Ordinate einträgt. In Fig. 3 ist auf der Abszissenachse die Lage der Nullstellen von

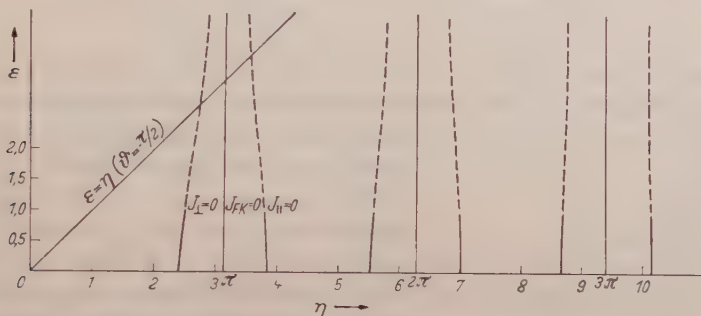


Fig. 3. Lage der Intensitätsminima von $I_{||}$, I_{\perp} und I_{FK} . Abszisse $\eta = \varepsilon \sin \vartheta$, Ordinate $\varepsilon = kb$. Der Bereich oberhalb der Geraden $\varepsilon = \eta$ ist allein der Beobachtung zugänglich. Die Lage der Nullstellen von $I_{||}$ und I_{\perp} ist für $\varepsilon \ll 1$ berechnet, im weiteren Verlauf mutmaßlich extrapoliert (gestrichelt).

$A(\vartheta)$ und $B(\vartheta)$ für den Limes $\varepsilon \rightarrow 0$ eingetragen. Für große Werte von ε ($\varepsilon \gg 1$) nähern sich die Nullstellen von $A(\vartheta)$ und $B(\vartheta)$ immer mehr denjenigen der FRESNEL-KIRCHHOFFSchen Beugungsfunktion, d. h. den Stellen $\eta = n\pi$ (n ganzzahlig ≥ 1). Da der reale Winkelbereich von $|\vartheta|$ auf $|\vartheta| < \pi/2$ beschränkt ist, entspricht der zugängliche Bereich dem Gebiet oberhalb der eingezeichneten Geraden $\varepsilon = \eta$ ($\sin \vartheta = 1$). Da aber der Gültigkeitsbereich unserer ersten Näherung auf $\varepsilon \ll 1$ beschränkt ist und auch die höheren Näherungen keinesfalls über $\varepsilon = 1$ hinaus anwendbar sind, so ist aus Fig. 3 ersichtlich, daß die Nullstellen von $A(\vartheta)$ und $B(\vartheta)$ dem Experiment jedenfalls nicht ohne weiteres erreichbar sind¹.

Fig. 4 zeigt die Winkelabhängigkeit der Intensitäten $I_{||}(\vartheta)$, $I_{\perp}(\vartheta)$ und $I_{FK}(\vartheta)$ für $\varepsilon = 1$ gemäß den Ausdrücken (43) und (44). Die

¹ Man könnte daran denken, die Beugung hinter der Spaltöffnung in einem Medium von hohem Brechungsindex zu untersuchen; z. B. würde bei cm-Wellen die Wellenlänge in Wasser um den Faktor $1/n = 1/9$ verkleinert werden. Entsprechend werden die Interferenzminima hinter der Öffnung bei kleineren Ablenkungswinkeln liegen, so daß möglicherweise die Stellen verschwindender Intensität zugänglich werden. Allerdings würde hierbei die Absorption schon eine wesentliche Rolle spielen.

Abhängigkeit von η spielt für $\varepsilon = 1$ nur eine geringe Rolle; der Verlauf der Kurven ist im wesentlichen durch die Faktoren $\cos^2 \vartheta$, 1, $\cos^4 \frac{\vartheta}{2}$ bestimmt.

Fällt *linear* polarisiertes Licht unter einem Azimut φ_0 , gemessen als Winkel der Schwingungsrichtung von \mathcal{E} gegen die y -Achse, auf den Spalt ein, so wird *nach* der Beugung das Azimut φ der elektrischen Schwingungskomponente gegenüber φ_0 für $\varepsilon \ll 1$ stark verändert sein, da im allgemeinen die Amplitude $B(\vartheta)$ gegenüber $A(\vartheta)$ stark überwiegt. Offenbar ist

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{B(\vartheta)}{A(\vartheta)} \operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{2}{\varepsilon^2 |\ln \varepsilon + a|} \frac{J_0(\eta)}{2 J_1(\eta)/\eta} \cdot \frac{1}{\cos \vartheta} \cdot \operatorname{tg} \varphi_0. \quad (46)$$

Wir wollen davon absehen, daß a einen im Vergleich zu $\ln \varepsilon$ für $\varepsilon \ll 1$ kleinen imaginären Anteil enthält, bei dessen Berücksichtigung sich die

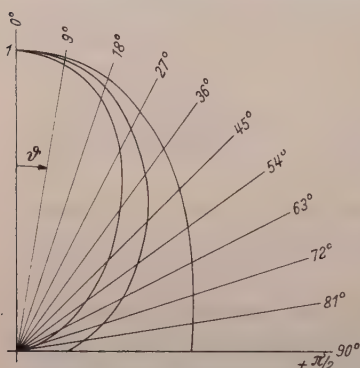


Fig. 4. Winkelabhängigkeit der Intensitäten $I_{\parallel}(\vartheta)$, $I_{\perp}(\vartheta)$ und $I_{FK}(\vartheta)$ für $\varepsilon = 1$ gemäß (43) und (44).

gebeugte Strahlung als schwach elliptisch polarisiert ergeben würde. Nach (46) ist φ außer für $\varphi_0 = 0$ dann nahezu gleich $\pi/2$. Die erste Nullstelle von $J_0(\eta)$ wird nach dem Vorangehenden erst für große Werte von ε erreicht ($\varepsilon > \pi$), für welche unsere Näherung nicht mehr ausreicht. Wir befinden uns dann praktisch schon im Gültigkeitsbereich der FRESNEL-KIRCHHOFFSchen Theorie, für welchen sich die Nullstellen von $A(\vartheta)$ und $B(\vartheta)$ einander annähern und daher ein Umlappen der Polarisationssebene wohl schwer feststellbar sein dürfte¹.

Es möge noch der Fall ins Auge gefaßt werden, daß die einfallende Strahlung, wie bei natürlichem Licht, *unpolarisiert* ist. In erster Näherung haben wir dann nach (38) und (42):

$$I(\vartheta) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\varepsilon^4}{16} \left(\frac{2 J_1(\eta)}{\eta} \right)^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{|\ln \varepsilon + a|^2} [J_0(\eta)]^2 \right\}, \quad (47)$$

wobei natürlich das zweite Glied den Hauptanteil abgibt. Für den Polarisationsgrad Π ergibt sich in gleicher Näherung aus (39):

$$\Pi = 1 - \frac{\varepsilon^4 |\ln \varepsilon + a|^2}{8} \left(\frac{2 J_1(\eta)/\eta}{J_0(\eta)} \right)^2 \cos^2 \vartheta. \quad (48)$$

¹ In jedem Falle dürfte das experimentelle Studium der Polarisation in dem Zwischenbereich $\varepsilon \approx \pi$ bzw. $\lambda \approx 2b$, in welchem weder die FRESNEL-KIRCHHOFFSche Theorie noch die Formeln für den engen Spalt anwendbar sind, von besonderem Interesse sein.

Die Abweichung von der vollständigen Polarisierung ist im ganzen zugänglichen Bereich beim engen Spalt überall sehr gering.

Bei Berücksichtigung der zweiten und höherer Näherungen werden die hier diskutierten Verhältnisse prinzipiell nur wenig geändert. Wir beschränken uns hier auf die Angabe von $A(\vartheta)$ und $B(\vartheta)$ bis zu den Gliedern in *zweiter Näherung*. Man findet hierfür nach (22), (32) und (35):

$$\left. \begin{aligned} A(\vartheta) &= \left\{ \frac{\varepsilon^2}{2i} \left[1 - \frac{\varepsilon^2}{4} (\ln \varepsilon + a') + \dots \right] \frac{J_1(\eta)}{\eta} + \frac{\varepsilon^4}{2i} [1 + \dots] \frac{J_3(\eta)}{\eta} + \dots \right\} \cos \vartheta \\ B(\vartheta) &= \frac{1}{2i(\ln \varepsilon + a)} \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \left(1 + \frac{7/16}{\ln \varepsilon + a} \right) + \dots \right\} J_0(\eta) + \\ &\quad + \frac{i\varepsilon^2}{8} \left(1 + i \frac{15/16}{\ln \varepsilon + a} + \dots \right) J_2(\eta) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (42')$$

Diese Formeln sind der Berechnung der Intensitäten in Fig. 2 zugrunde gelegt worden. Aus ihnen läßt sich auch der ungefähre Verlauf der Lage der Minima von $|A(\vartheta)|$ und $|B(\vartheta)|$ mit zunehmendem ε (s. Fig. 3) ermitteln.

Endlich möge noch das Auftreten des Faktors $\cos \vartheta$ bei $A(\vartheta)$ im Gegensatz zu $B(\vartheta)$ nach Gl. (42) bzw. von $\cos^2 \vartheta$ bei I_{\parallel} im Gegensatz zu I_{\perp} nach Gl. (43) erläutert werden. Während nämlich die η -Abhängigkeit dieser Größen das Interferenzphänomen zum Ausdruck bringt, hat das Auftreten des Faktors $\cos \vartheta$ bzw. $\cos^2 \vartheta$ unmittelbar mit dem primären Ausstrahlungsvorgang zu tun. Um dies genauer einzusehen, können wir uns auf einen schönen Satz von MAUE¹ über komplementäre Beugungsprobleme stützen (BABINETsches Theorem). Dieser Satz gestattet es, die Beugungserscheinungen an zwei komplementären, d.h. sich zur vollen Ebene ergänzenden Schirmen I und II aufeinander zurückzuführen, und zwar in der Weise, daß hierbei dieselbe einfallende Welle, aber verschiedene („komplementäre“) Randbedingungen auf den Schirmen benutzt werden². Man setze im elektromagnetischen Falle die Randbedingungen voraus:

$$\mathfrak{E}_I^{\text{tang}} = 0 \text{ auf I,} \quad \mathfrak{H}_{II}^{\text{tang}} = 0 \text{ auf II,}$$

wobei im übrigen die Zerlegung vorgenommen werde:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_I &= \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_I^b, & \mathfrak{E}_{II} &= \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_{II}^b; \\ \mathfrak{H}_I &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_I^b, & \mathfrak{H}_{II} &= \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_{II}^b. \end{aligned}$$

¹ MAUE, A.-W.: Z. Naturforsch. 4a, 393 (1949). Herrn Prof. MAUE möchten wir für seinen Hinweis herzlich danken.

² Ein analoger Satz wie bei MAUE war schon vorher von J. MEIXNER [Z. Naturforsch. 3a, 506 (1948)] formuliert worden. MEIXNER hält im Gegensatz zu MAUE an denselben Randbedingungen für die komplementären Schirme fest, vertauscht jedoch die elektrische und magnetische Feldstärke in der einfallenden Welle. Für unseren Zweck bietet die MAUEsche Formulierung größere Vorteile.

($\mathfrak{E}_0, \mathfrak{H}_0$ einfallende Welle, $\mathfrak{E}^b, \mathfrak{H}^b$ gebeugte Welle). Alsdann läßt sich zeigen¹, daß sich das BABINETSCHE Theorem jetzt so zusammenfassen läßt:

$$\begin{array}{ll} \text{Schattenseite:} & \text{Lichtseite:} \\ \mathfrak{E}_I + \mathfrak{E}_{II} = \mathfrak{E}_0, & \mathfrak{E}_I - \mathfrak{E}_{II} = \mathfrak{E}_{0, \text{refl}}^{(I)} = -\mathfrak{E}_{0, \text{refl}}^{(II)}, \\ \mathfrak{H}_I + \mathfrak{H}_{II} = \mathfrak{H}_0, & \mathfrak{H}_I - \mathfrak{H}_{II} = \mathfrak{H}_{0, \text{refl}}^{(I)} = -\mathfrak{H}_{0, \text{refl}}^{(II)}. \end{array}$$

Außerhalb der *Richtung* der einfallenden und reflektierten Welle sind somit die Beugungserscheinungen (von der Vorzeichenumkehr der Amplituden auf der Schattenseite, d.h. hinter dem Beugungsschirm, abgesehen) exakt gleich. Angewandt auf unsere besonderen Verhältnisse können wir daraus den Schluß ziehen: Das am Spalt abgebeugte Wellenfeld ist sowohl im „elektrischen“ als auch im „magnetischen“ Falle dasselbe wie wenn man den Schirm mit Spaltöffnung von unendlicher elektrischer Leitfähigkeit durch einen Streifen derselben Breite von unendlicher „magnetischer Leitfähigkeit“ (entsprechend der Randbedingung $\mathfrak{H}_{II}^{\text{tang}} = 0$ auf II) ersetzt². Für diesen komplementären Fall läßt sich aber die Winkelabhängigkeit für hinreichend große Wellenlängen der einfallenden Strahlung nach den HERTZschen Ausstrahlungsformeln sehr leicht übersehen: Im „elektrischen Fall“ schwingt die magnetische Feldstärke senkrecht zu den Spalträndern; dies bedeutet beim komplementären Problem das Auftreten eines magnetischen Dipols senkrecht zu den Spalträndern und demgemäß eine Intensitätsabhängigkeit von $I_{\parallel}^{(II)}$ entsprechend $\cos^2 \vartheta$. Im „magnetischen Falle“ schwingt dagegen die magnetische Feldstärke parallel den Rändern; daher kann beim komplementären Problem (von der hier nicht berücksichtigten Interferenzwirkung der einzelnen Teile dx des Streifens abgesehen) keine Winkelabhängigkeit von $I_{\perp}^{(II)}$ auftreten. Dasselbe gilt nach unserem Theorem aber auch für $I_{\parallel}^{(I)}$ und $I_{\perp}^{(I)}$, womit alles gezeigt ist.

Schlußbemerkung.

Mit den vorstehenden Erörterungen dürfte das Problem der Beugung elektromagnetischer Wellen am *engen Spalt* als praktisch erledigt angesehen werden. Unsere Methode der Integralgleichungen führt hier unmittelbar und exakter zum Ziel, als dies das herkömmlich angewandte HUYGHENSSCHE Prinzip sowohl in seiner elementaren als auch in der strengen KIRCHHOFFSchen Fassung vermag. Dagegen bleibt noch die Lücke *zwischen* dem engen und dem weiten Spalt, auf welchen die ein-

¹ Es sei darauf hingewiesen, daß beim MAUESchen Beweis dieselben Überlegungen benutzt werden, die zur Aufstellung der Integralgleichungen in A geführt haben.

² Natürlich ist dieser Fall nicht realisierbar, was aber der Überlegung keinen Abbruch tut.

fachere FRESNEL-KIRCHHOFFSche Theorie anwendbar ist, auszufüllen. Die an die Behandlung des engen Spaltes in erster und zweiter Näherung anschließenden höheren Näherungen würden indessen einen erheblichen Rechenaufwand bedeuten. Um so wünschenswerter wäre es, das Problem der Beugung am *weiten Spalt* vom Standpunkt der Integralgleichungen zu behandeln und hierbei vor allem die Abweichungen von dem strikten Grenzfall der FRESNEL-KIRCHHOFFSchen Theorie festzustellen. Leider stellen sich bei dem Versuch der Überbrückung der beiden Grenzfälle bei naheliegenden Ansätzen bisher nicht überwundene Konvergenzschwierigkeiten ein. Wir hoffen auf den Gegenstand bei späterer Gelegenheit zurückzukommen.

Anmerkung bei der Korrektur.

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von R. MÜLLER und K. WESTPFAHL¹, welche das gleiche Ziel wie Teil I und der gegenwärtige Teil II unserer Arbeit verfolgt. In einem Anhang zu dieser Untersuchung (§5) wird der Zusammenhang der Methode der genannten Verfasser sowohl mit dem Verfahren von SOMMERFELD als auch dem hier angewandten (insbesondere in Teil I) erörtert. Es kann hiernach kein Zweifel sein, daß alle drei Methoden, konsequent gehandhabt, zum gleichen Ergebnis führen müssen.

Die Bemerkungen bezüglich der von uns angewandten Methode der FOURIER-Darstellung des Wellenfeldes scheinen uns jedoch dahin ergänzungsbedürftig, als noch zu zeigen wäre, daß sich die eine unserer Integralgleichungen (die inhomogene) durch geeignete Umformung jeweils unmittelbar in die FREDHOLMSche Integralgleichung überführen läßt, welche für die beiden Polarisationsfälle den Ausgangspunkt der Theorie von MÜLLER und WESTPFAHL (ebenso wie von SOMMERFELD) bildet. Dieser Nachweis soll im folgenden in Kürze erbracht werden.

a) *Elektrischer Fall (p-Fall)*. Aus der FOURIER-Darstellung (7) des Wellenfeldes u_1 folgt

$$u_1(x, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\alpha) e^{ik\alpha x} d\alpha$$

und hieraus weiter durch FOURIER-Umkehrung:

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \frac{k}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} u_1(\xi, 0) e^{-ik\alpha \xi} d\xi \\ &= \frac{k}{2\pi} \lim_{z \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} u_1(\xi, 0) e^{-ik(\alpha \xi \mp \gamma z)} d\xi. \end{aligned}$$

Mit Rücksicht auf die Randbedingung $u(x, 0) = 0$ für $|x| > b$ kann hierfür mit $u_1(\xi, 0) = u(\xi)$ auch

$$g(\alpha) = \frac{k}{2\pi} \lim_{z \rightarrow \pm 0} \int_{-b}^{+b} u(\xi) e^{-ik(\alpha \xi - \gamma z)} d\xi \quad (49)$$

¹ MÜLLER, R., u. K. WESTPFAHL: Z. Physik **134**, 245 (1953).

geschrieben werden. Einsetzen von (49) in die inhomogene Integralgleichung (10)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \gamma \cdot g(\alpha) e^{ik\alpha x} d\alpha = 1 \quad \text{für } |x| < b$$

ergibt jetzt

$$\frac{k}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\alpha) d\alpha \left\{ \lim_{z \rightarrow \pm 0} \int_{-b}^{+b} u(\xi) e^{ik[\alpha(x-\xi)+\gamma z]} d\xi \right\} = 1$$

und damit durch Umkehrung der Integrationsfolge:

$$\lim_{z \rightarrow \pm 0} \int_{-b}^{+b} u(\xi) d\xi \frac{\partial}{\partial z} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik[\alpha(x-\xi)+\gamma z]} d\alpha = 2\pi i. \quad (50)$$

Nun ist aber nach Substitution von $\alpha = \cos \vartheta$, $\gamma = \sin \vartheta$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik[\alpha(x-\xi)+\gamma z]} d\alpha = \int_C e^{ik[(x-\xi)\cos\vartheta + z\sin\vartheta]} \sin\vartheta d\vartheta = \frac{\pi}{ik} \frac{\partial}{\partial z} H_0^1(kR),$$

$$R = \sqrt{(x-\xi)^2 + z^2},$$

wobei der durch C bezeichnete Integrationsweg in der ϑ -Ebene gemäß der Vorschrift (13) gerade auf die erste HANKELSche Funktion H_0^1 führt. Hiernach geht (50) in

$$\lim_{z \rightarrow \pm 0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int_{-b}^{+b} u(\xi) H_0^1(kR) d\xi = -2k \quad (51)$$

über und hieraus folgt wie bei SOMMERFELD¹ die Integralgleichung für $u(\xi)$:

$$\int_{-b}^{+b} u(\xi) \{H_0^1(k|x-\xi|) - \cos kx \cdot H_0^1(k|\xi|)\} d\xi = \frac{2}{k} (1 - \cos kx). \quad (51')$$

Die Gln. (50) und (51') sind mit (12p) und (13p) l. c. genau übereinstimmend, von welchen MÜLLER und WESTPFAHL ausgehen.

b) *Magnetischer Fall (s-Fall)*. Genau analog läßt sich der zweite Hauptfall erledigen. Man findet zunächst aus Gl. (8)

$$v(\xi) = \left(\frac{\partial u_2}{\partial z} \right)_{z=0} = ik \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma h(\alpha) e^{ik\alpha\xi} d\alpha$$

und hieraus durch FOURIER-Umkehrung mit Rücksicht auf die Randbedingung $\partial u_2 / \partial z = 0$ für $z=0$ und $|x| > a$:

$$\left. \begin{aligned} \gamma h(\alpha) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-b}^{+b} v(\xi) e^{-ik\alpha\xi} d\xi \\ &= \frac{1}{2\pi i} \lim_{z \rightarrow \pm 0} \int_{-b}^{+b} v(\xi) e^{-ik(\alpha\xi - \gamma z)} d\xi. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

¹ SOMMERFELD, A.: Vorles. theor. Phys., Bd. 4 (Optik), S. 283.

Einsetzen von (52) in die Integralgleichung (12)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} h(\alpha) e^{i k \alpha x} d\alpha = 1 \quad \text{für} \quad |x| < b$$

ergibt daraufhin bei der entsprechenden Vertauschung der Integrationsfolgen wie im p -Fall

$$\lim_{x \rightarrow \pm 0} \int_{-b}^{+b} v(\xi) d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i k [\alpha(x-\xi) + \gamma \xi]} \gamma}{\gamma} d\alpha = 2\pi i$$

oder nach der FOURIER-Darstellung von $H_0^1(kR)$:

$$\lim_{x \rightarrow \pm 0} \int_{-b}^{+b} v(\xi) H_0^1(kR) d\xi = 2i \quad (53)$$

bzw.

$$\int_{-b}^{+b} v(\xi) H_0^1(k|x-\xi|) d\xi = 2i. \quad (53')$$

(53) und (53') ist wieder identisch mit l. c. (12s) und (13s).

Das Wesentliche bei diesen Umformungen ist, daß beim Übergang vom „Fernfeld“ $g(x)$ bzw. $h(x)$ zum „Spaltfeld“ $u(\xi)$ bzw. $v(\xi)$ nur noch Integrale über die *endliche* Spaltbreite $2b$ auftreten. Die Integralgleichungen für $u(\xi)$ und $v(\xi)$ sind vom FREDHOLMSchen Typus, sowohl Kern wie gesuchte Funktionen lassen sich (nach Transformation in geeignete neue Variable) in FOURIER-Reihen entwickeln. Dies ermöglicht eine verhältnismäßig einfache Koeffizientenbestimmung, wobei die bis zu einer bestimmten Potenz von ε^2 festgestellten Koeffizienten durch höhere Näherungen nicht mehr abgeändert werden. Bei unserer Methode wird andererseits der Ansatz für das Fernfeld $g(x)$ und $h(x)$ schon durch die homogenen Integralgleichungen (9) und (11) nahegelegt, vgl. (15) und (16); dies führt dann weiter zwangsläufig ebenfalls auf FOURIER-Reihen für $u(\xi)$ und $v(\xi)$ hinsichtlich des Arguments $v = \arcsin(\xi/b)$, vgl. I, Gl. (1.9) und II, Gl. (27) und (28). Die Koeffizientenbestimmung schien aber hier trotz des überaus einfachen Ansatzes komplizierter als bei MÜLLER und WESTPFAHL, da die Integrale über α von $-\infty$ nach $+\infty$ in den Integralgleichungen (10) und (12) in komplexer Weise zu führen sind und zunächst nur durch etwas schwerfällige Reihenentwicklungen berechnet werden konnten; zudem konnte das so entstehende unendliche Gleichungssystem für die A_m und B_m dann nur in sukzessiven Näherungen approximativ gelöst werden. Nach Abschluß des Textes dieser Arbeit konnte jedoch Herr A.-W. MAUE zeigen, daß sich die Integrale (10') und (12') über α bei zweckmäßiger Benutzung der Integraldarstellung der BESSEL-Funktionen in einer viel geeigneteren Weise direkt als Potenzreihen nach ε berechnen lassen, wobei dann auch die Koeffizientenbestimmung durch Einsetzen in die inhomogenen Integralgleichungen keinerlei Schwierigkeiten mehr bereitet. Auf diese Weise ließ sich das Ergebnis von MÜLLER und WESTPFAHL bis zur zweiten Näherung (soweit die Rechnungen unsererseits durchgeführt worden sind) *exakt* bestätigen.

Hinsichtlich des speziellen Ansatzes für das Fernfeld möchten wir jedoch im Gegensatz zu MÜLLER und WESTPFAHL an den Zuordnungen (15) und (16) für den p - und s -Fall festhalten. [Bei MÜLLER und WESTPFAHL erschien hier beidemal eine Reihenentwicklung nach *geraden* BESSEL-Funktionen $J_m(\varepsilon \alpha)$.] Der Vorteil des Ansatzes (15) für den p -Fall springt in die Augen, wenn man die Koeffizienten $A(2m)$, l. c., mit unseren A_n [l. c. mit $\tilde{C}(n)$ bezeichnet] vergleicht: *nur* die letzteren werden mit wachsendem Index wie ε^{2n-1} kleiner. Die l. c. bis zur vierten Potenz

in ε (l. c. in α) berechneten Koeffizienten $A(2m)$ entsprechen daher doch nur unserer zweiten Näherung. Die Koeffizientenberechnung im s -Fall läuft dagegen der unseren parallel und wird bis zur dritten Näherung durchgeführt. — Die Koeffizienten A_m und B_m sind nunmehr in völliger Übereinstimmung mit MÜLLER und WESTPFAHL an Stelle der im Text angegebenen Formeln (22) und (32) in zweiter Näherung endgültig (in unserer Bezeichnungsweise):

a) p -Fall:

$$A_0 = \frac{\varepsilon}{2i} \left\{ 1 - \frac{\varepsilon^2}{4} \left(q - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\}$$

$$A_1 = \frac{\varepsilon^3}{32i} + \dots$$

b) s -Fall:

$$B_0 = \frac{1}{2i q} \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \right) + \dots$$

$$B_1 = -\frac{\varepsilon^2}{16i q} (2q + 1) + \dots$$

mit $q = \ln \frac{\gamma \varepsilon}{4i}$ (γ EULERSche Konstante).

Freiburg i. Br., Institut für Theoretische Physik.

Beugung akustischer Wellen an einer kleinen kreisförmigen Öffnung.

Von

TILL ANDERS.

(Eingegangen am 16. März 1953.)

In einer Arbeit von H. HÖNL¹ wurde gezeigt, daß gewisse Randwertprobleme der Beugungstheorie der Lösung zweier simultaner Integralgleichungen mathematisch äquivalent sind. Diese Integralgleichungen gewinnt man, indem man das Beugungsfeld als FOURIER-Integral ansetzt und die Randbedingungen und Stetigkeitsforderungen berücksichtigt.

Hier sollen die Integralgleichungen für den Fall, daß eine ebene akustische Welle auf die kreisförmige Öffnung eines ebenen, schallundurchlässigen Schirmes senkrecht auffällt, aufgestellt und mit Hilfe eines geeigneten Reihenansatzes für die Wellenamplitude in erster Näherung gelöst werden.

1. Die simultanen Integralgleichungen des betrachteten Beugungsproblems.

Der schallundurchlässige Schirm liege in der Ebene $z=0$ des Koordinatensystems x, y, z ; die kreisförmige Öffnung vom Radius R bezeichnen wir mit σ . Aus dem Halbraum $z < 0$ falle eine ebene akustische Welle senkrecht ein; ihr Normalenvektor sei $n_0 = (0, 0, 1)$. Das Wellenfeld werde durch das Geschwindigkeitspotential $u(x, y, z)$ beschrieben, so daß

$$\mathfrak{v} = \text{grad } u.$$

Die Randbedingung auf dem Schirm lautet

$$v_z \equiv \frac{\partial u}{\partial z}(x, y, 0) = 0 \quad \text{außerhalb } \sigma. \quad (\alpha)$$

Sei u^+ das Wellenfeld für $z > 0$ und u^- dasjenige für $z < 0$, so erfüllt der Ansatz

$$u^+ = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h(\alpha, \beta) e^{ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} d\alpha d\beta$$

$$u^- = e^{ikz} + e^{-ikz} + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{h}(\alpha, \beta) e^{ik(\alpha x + \beta y - \gamma z)} d\alpha d\beta$$

die Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ für $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$. Die SOMMERFELDSche Ausstrahlungsbedingung im Unendlichen wird hierdurch automatisch erfüllt. In der Öffnung muß u^+ und $\partial u^+ / \partial z$ sich stetig

¹ HÖNL, H.: Z. Physik **131**, 290 (1952); siehe auch die voranstehende Arbeit von H. HÖNL und E. ZIMMER.

an u^- bzw. $\partial u^-/\partial z$ anschließen, also

$$u^+(x, y, 0) = u^-(x, y, 0) \quad \text{innerhalb } \sigma, \quad (\beta)$$

$$\frac{\partial u^+}{\partial z}(x, y, 0) = \frac{\partial u^-}{\partial z}(x, y, 0) \quad \text{außerhalb } \sigma. \quad (\gamma)$$

Die Bedingungen (α) , (β) und (γ) führen dann mit dem FOURIER-Ansatz für u^+ und u^- auf die Beziehung

$$\bar{h}(\alpha, \beta) = -h(\alpha, \beta)$$

und auf die simultan zu erfüllenden Integralgleichungen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h(\alpha, \beta) e^{i h(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta = 1 \quad \text{innerhalb } \sigma \quad (\text{I})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\alpha, \beta) h(\alpha, \beta) e^{i h(\alpha x + \beta y)} d\alpha d\beta = 0 \quad \text{außerhalb } \sigma. \quad (\text{II})$$

Unter Einführung der Richtungsgrößen ϑ, φ für die abgebeugten Wellen wird

$$\alpha = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \beta = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \gamma = \cos \vartheta.$$

Ferner sei

$$x = r \cos \psi, \quad y = r \sin \psi,$$

so daß mit $\varrho = \sin \vartheta$

$$\mathbf{n} = (\alpha, \beta, \gamma) = (\varrho \cos \varphi, \varrho \sin \varphi, \sqrt{1 - \varrho^2}),$$

$$d\alpha d\beta = \varrho d\varrho d\varphi.$$

Wenn wir die Wellenamplitude $h(\alpha, \beta)$, die nur von ϱ abhängen kann, mit $h(\varrho)$ bezeichnen, werden die Integralgleichungen (I) und (II)

$$\int_{\varrho=0}^{\infty} \oint_{\varphi} \varrho h(\varrho) e^{i h \varrho r \cos(\psi - \varphi)} d\varphi d\varrho = 1 \quad \text{innerhalb } \sigma$$

$$\int_{\varrho=0}^{\infty} \oint_{\varphi} \varrho \sqrt{1 - \varrho^2} h(\varrho) e^{i h \varrho r \cos(\psi - \varphi)} d\varphi d\varrho = 0 \quad \text{außerhalb } \sigma.$$

Nach der integralen Definition der BESSEL-Funktion $I_0(q)$

$$2\pi I_0(q) = \oint_{\beta} e^{i q \cos \beta} d\beta$$

lassen sich die Integralgleichungen des kreissymmetrischen Beugungsproblems endgültig in die Form setzen

$$\int_0^{\infty} \varrho h(\varrho) I_0(k r \cdot \varrho) d\varrho = \frac{1}{2\pi} \quad \text{für } 0 < r < R \quad (\text{I}')$$

$$\int_0^{\infty} \varrho \sqrt{1 - \varrho^2} h(\varrho) I_0(k r \cdot \varrho) d\varrho = 0 \quad \text{für } R < r, \quad (\text{II}')$$

wenn R den Radius der kreisförmigen Öffnung bezeichnet.

2. Der Lösungsansatz.

Wir versuchen diese Integralgleichungen zu lösen, indem wir — ähnlich wie dies bei der Beugung am Spalt¹ zum Ziele führt — ein geeignetes Funktionensystem heranziehen, nach dem $h(\varrho)$ entwickelt werden kann, so daß (II') gliedweise erfüllt ist. (I') liefert dann die Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten der Entwicklung.

Das Integral von SONINE und SCHAFHEITLIN² lautet

$$\int_0^\infty I_\mu(a t) I_\nu(b t) t^{-\lambda} dt = \frac{a^\mu \Gamma\left(\frac{\mu + \nu - \lambda + 1}{2}\right)}{2^\lambda b^{\mu - \lambda + 1} \Gamma\left(\frac{-\mu + \nu + \lambda + 1}{2}\right) \Gamma(\mu + 1)} \times \\ \times F\left(\frac{\mu + \nu - \lambda + 1}{2}, \frac{\mu - \nu - \lambda + 1}{2}; \mu + 1; \frac{a^2}{b^2}\right),$$

oder $= 0$, wenn $\nu - \mu + \lambda + 1 = -2\kappa$ ($\kappa = 0, 1, \dots$).

Hierbei müssen $\operatorname{Re}(\mu + \nu - \lambda + 1) > 0$, $\operatorname{Re} \lambda > -1$, a und b reell mit $0 < a < b$ vorausgesetzt werden.

Daher gilt insbesondere

$$\int_0^\infty t^{1-q} I_{2\kappa+q}(a t) I_0(b t) dt = 0 \quad \text{für} \quad a < b, \quad q > 0 \quad (\kappa = 0, 1, 2, \dots).$$

Somit wird durch den Ansatz

$$\varrho \sqrt{1 - \varrho^2} h(\varrho) = \sum_{\kappa, i=0} C_{\kappa i} \varrho^{1-q_i} I_{2\kappa+q_i}(h R \cdot \varrho) \quad (\text{A})$$

die Integralgleichung (II') gliedweise erfüllt. Der Einfachheit halber setzen wir $q_i = q > 0$ für alle i , so daß die Doppelsumme in eine einfache Summe übergeht.

3. Bestimmung der Koeffizienten C_κ für $kR \ll 1$.

In (I') eingesetzt gibt der Ansatz (A)

$$\sum_{\kappa=0} C_\kappa \{\Phi_\kappa - i \Psi_\kappa\} = \frac{1}{2\pi} \quad \text{für} \quad 0 < r < R,$$

wobei

$$\Phi_\kappa = \int_0^1 \frac{\varrho^{1-q}}{\sqrt{1 - \varrho^2}} I_{2\kappa+q}(\varepsilon \varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho$$

$$\Psi_\kappa = \int_1^\infty \frac{\varrho^{-q}}{\sqrt{1 - \frac{1}{\varrho^2}}} I_{2\kappa+q}(\varepsilon \varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho$$

¹ GROSCHWITZ, E., u. H. HÖNL: Z. Physik **131**, 305 (1952).

² MAGNUS-OBERHETTINGER: Formeln und Funktionen der mathematischen Physik, 2. Aufl., S. 49.

mit

$$\varepsilon \equiv kR, \quad \zeta = k r.$$

Unter Einführung der Funktion

$$\varphi(\varrho) \equiv \left(1 - \frac{1}{\varrho^2}\right)^{-\frac{1}{2}} - 1 = \frac{1}{2} \frac{1}{\varrho^2} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \frac{1}{\varrho^4} + \dots \quad \text{für } \varrho > 1$$

läßt sich das Integral Ψ_κ weiter aufspalten gemäß

$$\Psi_\kappa \equiv A_\kappa - B_\kappa + \Gamma_\kappa$$

mit

$$A_\kappa \equiv \int_0^\infty \varrho^{-q} I_{2\kappa+q}(\varepsilon \varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho$$

$$B_\kappa \equiv \int_0^1 \varrho^{-q} I_{2\kappa+q}(\varepsilon \varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho$$

$$\Gamma_\kappa \equiv \int_1^\infty \varphi(\varrho) \varrho^{-q} I_{2\kappa+q}(\varepsilon \varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho.$$

Bei Heranziehung der Reihenentwicklung der BESSEL-Funktionen nach Potenzen ihres Argumentes überzeugt man sich leicht, daß Φ_κ und B_κ proportional $\varepsilon^{2\kappa+q}$ sind. Ferner ist $\Gamma_\kappa \sim \varepsilon^{1+q}$. Dagegen ist $A_\kappa \sim \varepsilon^{q-1}$; denn nach SONINE und SCHAFHEITLIN ist

$$A_\kappa = \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^{q-1} \frac{\Gamma(\kappa + \frac{1}{2})}{2\Gamma(\kappa + q + \frac{1}{2})} F\left(\kappa + \frac{1}{2}, -\kappa - q + \frac{1}{2}; 1; \omega^2\right),$$

wobei

$$\omega \equiv \frac{r}{R} = \frac{\zeta}{\varepsilon}.$$

Wählt man q so, daß $0 < q < 1$, gilt näherungsweise für $\varepsilon = kR \ll 1$ (Radius der kreisförmigen Öffnung klein gegen die Wellenlänge)

$$\sum_{\kappa=0} C_\kappa A_\kappa(\omega) = \frac{i}{2\pi} \quad \text{für } 0 < \omega < 1.$$

Durch Vergleich der Koeffizienten der Potenzen von ω^2 erhält man hieraus ein System von unendlich vielen Gleichungen für die C_κ †. Dieses Gleichungssystem ist nur dann leicht lösbar, wenn die Potenzreihe A abbricht bzw. ein „orthogonales“ Funktionensystem bilden. Das ist nur dann der Fall, wenn $q = \frac{1}{2}$ gesetzt wird. Verlangt man, daß die „erste Näherung“ für $h(\varrho)$ durch das erste Glied der Entwicklung (A) erfaßt sein soll, so kann diese Forderung nur durch Spezialisierung

$$q = \frac{1}{2}$$

† Eine genauere Überlegung zeigt, daß die Koeffizienten vom Typus

$$C_0 = i f_0(q) \varepsilon^{1-q}, \quad C_\kappa = i (1 - 2q) f_\kappa(q) \varepsilon^{1-q} \quad (\text{für } \kappa > 0)$$

sein müssen, wobei die $f_\kappa(q)$ Potenzreihen in q bedeuten.

erfüllt werden. Damit wird

$$A_{\kappa} = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \frac{\Gamma(\kappa + \frac{1}{2})}{\Gamma(\kappa + 1)} \mathfrak{F}_{\kappa} \left(\frac{1}{2}, 1, \omega^2 \right),$$

wobei die $F_{\kappa}(\frac{1}{2}, 1, y)$ JAKOBI-Polynome bedeuten, die ein vollständiges orthogonales Funktionensystem bilden. Es gelten die Relationen

$$\int_0^1 (1-y)^{\frac{1}{2}} \mathfrak{F}_{\kappa} \mathfrak{F}_{\lambda} dy = \begin{cases} 0 & \text{für } \kappa \neq \lambda \\ \frac{2}{1+4\kappa} & \text{für } \kappa = \lambda. \end{cases}$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_0 \left(\frac{1}{2}, 1, y \right) &= 1 \\ \mathfrak{F}_1 \left(\frac{1}{2}, 1, y \right) &= 1 - \frac{3}{2} y \\ \mathfrak{F}_2 \left(\frac{1}{2}, 1, y \right) &= 1 - 5y + \frac{21}{8} y^2. \\ &\dots \end{aligned}$$

Die Bestimmungsgleichungen für die C_{κ}

$$\sum C_{\kappa} \frac{\Gamma(\kappa + \frac{1}{2})}{\Gamma(\kappa + 1)} \mathfrak{F}_{\kappa} \left(\frac{1}{2}, 1, \omega^2 \right) = \frac{i}{2\pi} \sqrt{2\varepsilon} \quad \text{für } 0 < \omega < 1$$

haben wegen der Eindeutigkeit der Entwicklung die Lösung

$$C_0 = i \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}, \quad C_{\kappa} = 0 \quad \text{für } \kappa = 1, 2, \dots$$

4. Diskussion.

Das abgebeugte Geschwindigkeitspotential u war angesetzt als

$$u = \iint_{-\infty}^{+\infty} h(\alpha, \beta) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} d\alpha d\beta = \oint_{\varphi, \varrho=0}^{\infty} h(\varrho) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \varrho d\varrho d\varphi.$$

Da hier nur der Raumwellenanteil interessiert, ergibt sich mit $\varrho = \sin \vartheta$

$$u = \int h(\sin \vartheta) \cos \vartheta \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} d\Omega,$$

wobei $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ das „Raumwinkelelement“ ist.

Die Größe $A(\vartheta) \equiv h(\sin \vartheta) \cos \vartheta$ hat die Bedeutung der Amplitude einer ebenen Welle, die in Richtung des Raumwinkels $d\Omega_{\varphi, \vartheta}$ abgestrahlt wird.

Der Entwicklungsansatz (A) (mit $q = \frac{1}{2}$) lautet für $A(\vartheta)$

$$A(\vartheta) \equiv h(\sin \vartheta) \cos \vartheta = \sum_{\kappa} C_{\kappa} \frac{I_{2\kappa + \frac{1}{2}}(kR \sin \vartheta)}{\sqrt{\sin \vartheta}}.$$

In „erster Näherung“ erhalten wir für $A(\vartheta)$ nach kurzer Zwischenrechnung

$$A(\vartheta) = \frac{i k R}{\pi^2} \frac{\sin \eta}{\eta}, \quad \eta = k R \sin \vartheta.$$

Die Geschwindigkeitsverteilung in der kreisförmigen Öffnung ($0 < r < R$) ist

$$\begin{aligned} v_z &\equiv \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=0} = 2\pi i k \int_0^\infty \varrho \sqrt{1 - \varrho^2} h(\varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho \\ &= 2\pi i k \sum_{\kappa} C_{\kappa} \int_0^\infty \varrho^{\frac{1}{2}} I_{2\kappa + \frac{1}{2}}(\varepsilon \varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho. \end{aligned}$$

Wegen

$$\int_0^\infty \varrho^{\frac{1}{2}} I_{2\kappa + \frac{1}{2}}(\varepsilon \varrho) I_0(\zeta \varrho) d\varrho = \frac{\Gamma(\kappa + 1)}{2^{-\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \Gamma(\kappa + \frac{1}{2})} F\left(\kappa + 1, -\kappa + \frac{1}{2}; 1; \omega^2\right)$$

und

$$F\left(\kappa + 1, -\kappa + \frac{1}{2}; 1; \omega^2\right) = (1 - \omega^2)^{-\frac{1}{2}} \mathfrak{F}_{\kappa}\left(\frac{1}{2}, 1, \omega^2\right)$$

erhält man

$$v_z = \frac{\pi i k}{\sqrt{1 - \omega^2}} \left(\frac{2}{\varepsilon}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\kappa=0}^{\infty} C_{\kappa} \frac{\Gamma(\kappa + 1)}{\Gamma(\kappa + \frac{1}{2})} F_{\kappa}\left(\frac{1}{2}, 1, \omega^2\right).$$

Für v_z hat man damit in „erster Näherung“

$$v_z = -\frac{2k}{\varepsilon \sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 - \omega^2}} = -\frac{2k}{\varepsilon \sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}}.$$

Die Energiedichte des Feldes in der Schirmöffnung ist proportional v_z^2 ; es ergibt sich, daß sie erwartungsgemäß proportional dem reziproken Abstand zur Kante der Schirmöffnung hin zunimmt¹.

Herrn Prof. HÖNL danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit.

Freiburg i. Br., Institut für Theoretische Physik.

¹ Vgl. voranstehende Arbeit von H. HÖNL und E. ZIMMER, besonders Fußnote 2, S. 201.

Reine Strahlungsfelder mit Zentralsymmetrie in der Allgemeinen Relativitätstheorie.

Von

AMAL KUMAR RAYCHAUDHURI.

(Eingegangen am 15. Januar 1953.)

Lösungen der EINSTEINSchen Gravitationsgleichungen, die kugelsymmetrische, reine Strahlungsfelder in einem sonst leeren Raum darstellen sollen, werden untersucht. Es wird gezeigt, daß man, um zu einer befriedigenden Lösung zu gelangen, eine Feldsingularität zulassen muß, die dann offenbar eine Quelle oder Senke der Strahlung darstellt. Das Fehlen regulärer Lösungen wird als Anzeichen dafür gedeutet, daß, gemäß der Beschränkung auf Zentralsymmetrie, eine vollständige Umwandlung unbeeinflusster, materieller Körper in Strahlung unmöglich ist. (Bei einer solchen Umwandlung werde an das Zusammenwirken einer sehr großen Anzahl von Elementarprozessen gedacht.)

1. Einleitung.

Obwohl es möglich ist, daß ein Teil Materie sich in Strahlung verwandelt, oder daß ein Elektron-Positronpaar in zwei Photonen zerstrahlt wird¹, gibt es keinen Hinweis darauf, daß ein unbeeinflusster, materieller Körper als Ganzes in Strahlung umgewandelt wird. Es ist jedoch von Interesse zu untersuchen, ob eine solche, vollständige Umwandlung möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst gezeigt, daß die EINSTEINSchen Gravitationsgleichungen die Existenz statischer, kugelsymmetrischer Strahlungsfelder in einem sonst leeren Raum nicht zulassen. Weiterhin ist für nichtstatische Felder die Kombination mit dem leeren Raum nur dann möglich, wenn das Feld eine Singularität aufweist, die augenscheinlich mit einer Strahlungsquelle oder -senke identifiziert werden kann. Wenn jedoch eine vollständige Strahlungsumwandlung unbeeinflusster Materie, wie oben erläutert, möglich wäre, so würde man die Existenz eines überall regulären (d. h. frei von Quellen und Senken) Strahlungsfeldes erwarten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit deuten daher darauf hin, daß gemäß der vorausgesetzten Beschränkung auf Zentralsymmetrie, eine vollständige Zerstrahlung unbeeinflusster Materie nicht stattfinden kann. Es ist klar, daß die vorausgesetzte Zentralsymmetrie die Annahme räumlich isotroper Ausbreitung der Strahlung enthält. Demgegenüber sind in einem Elementarprozeß der Zerstrahlung, wo nur ein oder zwei Photonen emittiert werden, einige

¹ Die Zerstrahlung in ein einziges γ -Quant ist ebenfalls möglich, falls das Elektron stark an einen Kern gebunden ist.

diskrete Richtungen ausgezeichnet, so daß keine Zentralsymmetrie vorliegt. Betrachtet man jedoch die Umwandlung eines materiellen Körpers (makroskopischer Masse), so besteht diese offenbar aus einem Zusammenwirken einer sehr großen Zahl solcher Elementarprozesse, so daß eine sehr große Zahl von Lichtquanten emittiert wird. Falls nun die ursprüngliche Materieverteilung kugelsymmetrisch war, so würde sich die resultierende Strahlung mutmaßlich ebenfalls einheitlich nach allen Richtungen ausbreiten.

Ein Beispiel mag diesen Gedanken verdeutlichen. Ein Stern sendet seine Strahlung offenbar isotrop aus. Hier untersuchen wir das Problem, ob es möglich ist, daß der Stern so weiterstrahlt, daß letztlich (nach einer endlichen Zeit) seine gesamte Masse in Strahlung verwandelt ist. Das Resultat der vorliegenden Arbeit gibt hierauf offensichtlich eine negative Antwort.

2. Statische, zentralsymmetrische Felder reiner Strahlung.

Zunächst zeigen wir, daß ein statisches, zentralsymmetrisches, reines Strahlungsfeld nicht mit dem äußeren SCHWARZSCHILD-Feld (leerer, kugelsymmetrischer Raum) in Einklang zu bringen ist. Mit dem allgemeinen, zentralsymmetrischen Linienelement

$$ds^2 = e^{\lambda} dr^2 - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2 \Theta d\varphi^2) + e^{\nu} dt^2 \quad (1)$$

erhält man für das statische Feld einer idealen Flüssigkeit

$$8\pi p = e^{-\lambda} \left(\frac{\nu'}{r} + \frac{1}{r^2} \right) - \frac{1}{r^2}, \quad (2)$$

$$8\pi \varrho = e^{-\lambda} \left(\frac{\lambda'}{r} - \frac{1}{r^2} \right) + \frac{1}{r^2}, \quad (3)$$

$$p' = - (p + \varrho) \frac{\nu'}{2}. \quad (4)$$

In den vorstehenden Gleichungen kennzeichnen p und ϱ bzw. Druck und Energiedichte; ein Strich bedeutet Differentiation nach r . Weiterhin hat man für ein reines Strahlungsfeld die Zustandsgleichung

$$p = \frac{\varrho}{3}. \quad (5)$$

Die durch (2) bis (5) gegebene Verteilung von ϱ ist im einzelnen von KLEIN¹ und dem Autor² behandelt worden. Wir können jedoch sehr leicht einsehen, daß dieses Feld nicht an einer Kugeloberfläche im Gleichgewicht mit dem leeren Raum sein kann. Gleichgewicht an einer

¹ KLEIN, O.: Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A **34**, Nr. 19 (1947).

² RAYCHAUDHURI, A. K.: Bull. Cal. Math. Soc. **44**, 31 (1952). In dieser Arbeit wird eine nichtverschwindende kosmologische Konstante angenommen.

solchen Grenze erfordert Stetigkeit des metrischen Tensors und des Druckes. Gl. (4) und (5) ergeben zusammen

$$p = A e^{-2\nu}. \quad (6)$$

Stetigkeit des Druckes erfordert entweder $A = 0$ oder das Verschwinden von $e^{-\nu}$ an der Grenze. Die letzte Bedingung würde jedoch dort eine Singularität des Feldes ergeben ($g_{44} \rightarrow \infty$) und so die Möglichkeit einer Vereinigung mit dem SCHWARZSCHILD-Feld verhindern; für $A = 0$ hingegen verschwindet das Strahlungsfeld vollständig. Folglich ist die Existenz eines zentralsymmetrischen reinen Strahlungsfeldes im Gleichgewicht mit dem leeren Raum unmöglich.

3. Nichtstatische, zentralsymmetrische Felder reiner Strahlung.

Als nächstes betrachten wir eine nichtstatische, zentralsymmetrische Strahlungsverteilung. Die Kugelsymmetrie beschränkt den möglichen Bewegungsablauf auf die radiale Richtung. Für einen Strahlungsfluß in Richtung der x_1 -Koordinate sind die nichtverschwindenden Komponenten des Energietensors gegeben durch¹

$$-T_1^1 = T_4^4 = T_4^1 = -T_1^4 = \varrho, \quad (7)$$

wo ϱ die Energiedichte der Strahlung ist und die Komponenten von T_ν^μ in einem auf den entsprechenden Punkt bezogenen „natürlichen Koordinatensystem“ berechnet sind. In diesem natürlichen Koordinatensystem gilt in dem betreffenden Punkt

$$ds^2 = -dx_1^2 - dx_2^2 - dx_3^2 + dx_4^2. \quad (8)$$

Um die Komponenten des Energietensors im (r, Θ, φ, t) -Koordinatensystem des Linienelements (1) zu finden, beachten wir, daß in dem herausgegriffenen Punkt die folgenden Transformationsgleichungen gelten²

$$e^{\lambda/2} dr = dx_1; \quad r d\Theta = dx_2; \quad r \sin \Theta d\varphi = dx_3; \quad e^{\nu/2} dt = dx_4.$$

In Anwendung der gewöhnlichen Tensor-Transformationsformeln erhalten wir die folgenden Werte für die nichtverschwindenden Komponenten

¹ TOLMAN, R. C.: *Relativity, Thermodynamics and Cosmology*, S. 232—234. Oxford: Clarendon Press.

² Siehe TOLMAN, R. C.: l. c., S. 368—369. Ebenso EINSTEIN, A.: *Ann. of Math.* **40**, 922 (speziell S. 926) (1939). Diese Beziehungen setzen voraus, daß keine Relativgeschwindigkeit zwischen den Koordinatensystemen (x_1, x_2, x_3, x_4) und (r, Θ, φ, t) in dem betrachteten Punkt besteht. Dies ist aber realisierbar, da eine LORENTZ-Transformation die Form (8) und die Beziehungen (9) invariant läßt. Man muß nur für ϱ die Werte gemäß dem betreffenden örtlichen Bezugssystem wählen. Die Transformationsgleichung für ϱ ist $\varrho' = \varrho(1-v)/(1+v)$, v ist die Relativgeschwindigkeit zwischen zwei örtlichen Bezugssystemen in x_1 -Richtung.

des Energietensors im (r, Θ, φ, t) -System

$$\left. \begin{aligned} -T_1^1 &= T_4^4 = \varrho \\ T_4^1 &= \varrho e^{(v-\lambda)/2} \\ T_1^4 &= -\varrho e^{(\lambda-v)/2}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

die eine Kugelschale reiner Strahlung in radialer Bewegung beschreiben.

Mit dem Linienelement (1) und dem durch (9) gegebenen Energietensor nehmen die EINSTEINSchen Feldgleichungen die Form an¹

$$8\pi\varrho = e^{-\lambda} \left(\frac{v'}{r} + \frac{1}{r^2} \right) - \frac{1}{r^2}, \quad (10)$$

$$8\pi\varrho = e^{-\lambda} \left(\frac{\lambda'}{r} - \frac{1}{r^2} \right) + \frac{1}{r^2}, \quad (11)$$

$$-8\pi\varrho = e^{-(\lambda+v)/2} \frac{\dot{\lambda}}{r}, \quad (12)$$

$$0 = e^{-\lambda} \left[\frac{v''}{2} - \frac{\lambda' v'}{4} + \frac{v'^2}{4} - \frac{(\lambda' - v')}{2r} \right] - e^{-v} \left(\frac{\ddot{\lambda}}{2} - \frac{\dot{\lambda} \dot{v}}{4} + \frac{\dot{\lambda}^2}{4} \right). \quad (13)$$

Ein Punkt bedeutet Differentiation nach t .

Gl. (11) ergibt integriert

$$e^{\lambda} = 1 - \frac{1}{r} \int_0^r 8\pi\varrho r^2 dr,$$

wo wir die Integrationskonstante Null gesetzt haben, um eine Singularität im Ursprung zu vermeiden. Mit der Abkürzung

$$\mu \equiv \int_0^r 4\pi\varrho r^2 dr \quad (14)$$

ergibt sich

$$e^{-\lambda} = 1 - \frac{2\mu}{r} \quad (15)$$

und

$$\varrho = -\frac{\mu'}{4\pi r^2}. \quad (16)$$

Durch Zusammenfassen der Gln. (15), (16) und (12) erhalten wir

$$e^{v/2} = -\frac{\dot{\mu}}{\mu' \left(1 - \frac{2\mu}{r} \right)^{3/2}}. \quad (17)$$

Einsetzen der Gln. (15), (16) und (17) in (10) liefert

$$\frac{\dot{\mu}'}{\dot{\mu}} - \frac{\mu''}{\mu'} = \frac{2\mu}{r^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r} \right)}, \quad (18)$$

¹ TOLMAN, R. C.: l. c., S. 250—251.

was bei Integration ergibt

$$\mu' \left(1 - \frac{2\mu}{r} \right) = f(\mu), \quad (19)$$

wobei $f(\mu)$ eine beliebige Funktion von μ ist.

Im Hinblick auf das Verschwinden der Divergenz des Tensors $R^\mu_\nu - \frac{1}{2} R \delta^\mu_\nu$ sind die Gln. (10) bis (13) nur dann miteinander verträglich, wenn die Divergenz des Energietensors ebenfalls verschwindet. Direktes Ausrechnen mit Hilfe von (9), (15), (16), (17) und (18) zeigt, daß die Divergenzbeziehung $T^\mu_{\nu;\mu}$ erfüllt ist. Folglich enthalten die Gln. (10) bis (13) eine Identität und dementsprechend ist mit (15), (17) und (19) Gl. (13) automatisch erfüllt. Also geben (15), (17) und (19), zusammen mit der Definition (14), das Feld in der reinen Strahlungszone wieder¹.

4. Grenzbedingungen für das Strahlungsfeld.

Zuerst werden wir zeigen, daß sich das Strahlungsfeld nicht beständig bis zum Ursprung $r=0$ erstrecken kann, wenn dieser keine singuläre Stelle ist. Ist $r=0$ eine reguläre Stelle, so müßte nämlich nach (17) $\dot{\mu}/\mu'$ einem endlichen, nichtverschwindenden Grenzwert für $r \rightarrow 0$ zustreben. Unter Benutzung der Beziehung (14) ergibt diese Bedingung

$$\left(\frac{\dot{\mu}}{\mu'} \right)_{r \rightarrow 0} = \left[\frac{\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^r \varrho r^2 dr \right)}{\varrho r^2} \right]_{r \rightarrow 0} = \left[\frac{r \dot{\varrho}}{2\varrho + r \varrho'} \right]_{r \rightarrow 0} \neq 0,$$

so daß ϱ bei $r=0$ dauernd verschwinden muß, und folglich verschwindet auch $\dot{\varrho}$ bei $r=0$. Auf diese Weise vorgehend kann man zeigen, daß ϱ selbst sowie seine sämtlichen Ableitungen nach r bei $r=0$ dauernd verschwinden. Somit verschwindet das gesamte Strahlungsfeld. Daraus folgt, daß entweder eine Singularität im Ursprung besteht, die offenbar mit einer Strahlungsquelle oder -senke identifiziert werden kann, oder daß das Strahlungsfeld im allgemeinen auf jeder Seite begrenzt sein muß.

Setzen wir $a(t)$ und $b(t)$ gleich den Radialkoordinaten der inneren und äußeren Grenze der Strahlungszone, so daß $b > a$. Dann haben wir im Gebiet (1), gegeben durch $0 \leq r \leq a$, das pseudo-euklidische Feld

$$ds^2 = -(dr^2 + r^2 d\Theta^2 + r^2 \sin^2 \Theta d\varphi^2) + dT^2. \quad (20)$$

Im Gebiet (2), gegeben durch $a \leq r \leq b$, ist das reine Strahlungsfeld anwesend, wo die Metrik gegeben ist durch

$$ds^2 = - \frac{1}{1 - \frac{2\mu}{r}} dr^2 - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2 \Theta d\varphi^2) + \frac{\dot{\mu}^2}{\mu'^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r} \right)} dt^2, \quad (21)$$

¹ Diese Lösung wurde schon früher von P. C. VAIDYA [Proc. Indian Acad. Sci. A **33**, 264 (1951)] erhalten. Unser Vorgehen ist jedoch etwas anders und unsere Ausdrücke für T^μ_ν sind etwas einfacher.

zusammen mit (14) und (19). Schließlich haben wir im Gebiet (3), gegeben durch $r \geq b$, das SCHWARZSCHILD-Feld, das mit einer geeigneten Wahl der Zeitskala die bekannte Form annimmt

$$ds^2 = - \frac{1}{1 - \frac{2m}{r}} dr^2 - r^2 (d\Theta^2 + \sin^2 \Theta d\varphi^2) + \left(1 - \frac{2m}{r}\right) d\tau^2. \quad (22)$$

Nun muß bei $r = a$ das Linienelement (20) in die Form (21) übergehen, und bei $r = b$ muß (21) mit (22) übereinstimmen. Dies erfordert Stetigkeit von g_{11} und, falls die Zeitskalen auf beiden Seiten einer Grenze gleich sind¹, auch Stetigkeit von g_{44} .

Die Stetigkeit von g_{11} bei $r = a$ und $r = b$ ergibt

$$\mu_a = 0$$

$$\mu_b = m (= \text{const}).$$

Die erste dieser Beziehungen folgt direkt auch aus (14), und die zweite gibt, in $r = b$,

$$\mu' \dot{r} + \dot{\mu} = 0, \quad \text{oder} \quad \dot{r} = - \frac{\dot{\mu}}{\mu'}.$$

Wie aus dem Linienelement (21) ersichtlich, bedeutet dies einfach, daß die Grenze geodätische Nulllinien durchlaufen muß, eine Bedingung, die offenbar von unserem Strahlungsfeld erfüllt wird.

Als nächstes nehmen wir an, daß durch eine geeignete Transformation $T = T(t)$ der Zeitvariablen in der Strahlungszone die Stetigkeit von e^ν bei $r = a$ erreicht werden kann. Die Zeitskalen in den Gebieten (1) und (2) werden nun identisch sein.

Weiterhin bemerken wir, daß das Gebiet (3) asymptotisch eben ist. Somit ist die Lichtgeschwindigkeit in Gebiet (1) und im Unendlichen in Gebiet (3) umgekehrt proportional zur Zeiteinheit in den zwei Gebieten. Da die Linienelemente (20) und (22) zeigen, daß diese Lichtgeschwindigkeiten gleich sind, müssen die Zeitveränderlichen T und τ identisch sein (oder sich höchstens durch die Lage ihrer Nullpunkte unterscheiden, d. h. $T = \tau + c$). Damit haben wir nun überall die gleiche Zeitskala, folglich muß e^ν auch in $r = b$ stetig sein.

In der Annahme, diese Stetigkeit würde tatsächlich durch die Transformation $T = T(t)$ erreicht, können wir nun für die Geschwindigkeit der beiden Begrenzungen schreiben

$$\left. \begin{aligned} \dot{a} &= \pm 1 \\ \dot{b} &= \pm \left(1 - \frac{2m}{b}\right). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

¹ Wir haben bewußt verschiedene Symbole für die Zeitkoordinate in den drei Gebieten benutzt, um anzuzeigen, daß die Zeitskalen a priori nicht identisch zu sein brauchen.

Im Fall des negativen Vorzeichens wird a in einer endlichen Zeit Null werden, und, wie wir bereits gesehen haben, wird dann eine Singularität im Ursprung entstehen. Bei Wahl des positiven Zeichens sieht man unmittelbar, daß nach einer endlichen Zeit b gleich a wird, wie man auch die Anfangswerte $b_0 > a_0$ wählen mag. Die gesamte Strahlungszone wird sich in eine einzige Fläche zusammenziehen, die durch eine Unstetigkeit der Metrik gekennzeichnet ist. Eine solche Situation würde physikalisch kaum verständlich sein, aber es gibt einen mehr direkten und klaren Widerspruch zwischen den Gln. (24) und (19).

Aus (21) ergibt sich für die Geschwindigkeit der Strahlung

$$\frac{dr}{dt} = \pm \frac{\dot{\mu}}{\mu'}.$$

Differentiation nach r ergibt, unter Verwendung von (18)

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\ln \left| \frac{dr}{dt} \right| \right] = \frac{2\mu}{r^2 \left(1 - \frac{2\mu}{r} \right)}.$$

Somit sollte in der Strahlungszone $|dr/dt|$ mit r wachsen. Gl. (24) mit $b > a$ erfordert jedoch genau das Gegenteil. Dies zeigt auf, daß unsere Annahme, die Zeittransformation, die die Stetigkeit von e^v in $r=a$ ergibt, würde ebenso die Stetigkeit von e^v in $r=b$ sichern, unrichtig ist¹. Diese Schwierigkeit, die Strahlungszone an zwei Grenzflächen an den leeren Raum anzuschließen, kann natürlich vermieden werden, wenn sich das Feld bis zum Ursprung erstreckt. Wie wir bereits gesehen haben, ist dies jedoch nur möglich, wenn diese Stelle selbst singular ist. Wir gelangen damit zu dem Theorem, daß keine überall reguläre Lösung der EINSTEINSchen Feldgleichungen existiert, die einem zentral-symmetrischen reinen Strahlungsfeld in einem sonst leeren Raum entspricht, und wir deuten dies als Ausdruck für die Unmöglichkeit der vollständigen Strahlungsumwandlung eines unbeeinflussten, materiellen Körpers, zumindest so lange man sich auf Zentralsymmetrie beschränkt.

Jadavpur (Calcutta 32), India, Indian Association for the Cultivation of Science, Theoretical Physics Department.

[Aus dem Englischen übersetzt von Dr. F. BECK, Berlin-Dahlem.]

¹ Die Schwierigkeit rührt grundlegend von der Tatsache her, daß $(e^v)_{r=a+0} > (e^v)_{r=b+0}$, aber $(e^v)_{r=a+0} < (e^v)_{r=b-0}$ ist. Damit kann eine einzige Transformation der Zeitkoordinate in der Strahlungszone nicht gleichzeitig die Stetigkeit von e^v an beiden Grenzflächen hervorbringen.

Elektron-Elektronstreuung im Energiebereich von 200 bis 300 keV*.

Von

K. ULMER.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 28. Februar 1953.)

Die Winkelverteilung der Streuung von Elektronen an freien Elektronen wurde mit einer Koinzidenzmethode untersucht für die Primärenergien 207 und 296 keV. Als Streugas diente Wasserstoff, dessen Hüllenelektronen bei diesen Primärenergien als frei betrachtet werden können.

Die Messungen bestätigen die MÖLLERSche Theorie, aber nicht die Streutheorien von MOTT und RUTHERFORD.

1. Ziel der Untersuchung.

Die bisher eingehendste theoretische Untersuchung über die Streuung von Elektronen an freien Elektronen ist die von MÖLLER¹. Danach beträgt die Streuwinkelverteilung im System des Massenmittelpunkts (C-System)

$$I^*(\Theta^*) \cdot d\Theta^* = \frac{(\gamma + 1) \pi e^4 \sin \Theta^* d\Theta^*}{m_0^2 \gamma^2 v^4} \times \left\{ \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta^*}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\Theta^*}{2}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\Theta^*}{2} \cos^2 \frac{\Theta^*}{2}} + \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)^2 \left(1 + \frac{4}{\sin^2 \Theta^*} \right) \right\} \quad (1)$$

mit

$$\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

(Θ^* = Streuwinkel im C-System, e = Elementarladung, m_0 = Ruhemasse des Elektrons, v = Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons im Laboratoriumssystem, L-System.)

Die MÖLLERSche Streuformel berücksichtigt Spin, Retardierung und Austauschkräfte.

Läßt man in (1) den letzten Term weg, der hauptsächlich die Retardierung enthält, so bleibt eine Formel, die wir als „MOTTSCHE Streuformel“ bezeichnen wollen:

$$I^*(\Theta^*) d\Theta^* = \frac{(\gamma + 1) \pi e^4 \sin \Theta^* d\Theta^*}{m_0^2 \gamma^2 v^4} \times \left\{ \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta^*}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\Theta^*}{2}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\Theta^*}{2} \cos^2 \frac{\Theta^*}{2}} \right\} \quad (2)$$

* Vorgetragen beim Deutschen Physikertag zu Berlin im September 1952.

¹ MÖLLER, CHR.: Ann. Phys. 14, 531 (1932).

Diese Gleichung entspricht im wesentlichen der ursprünglich von MOTT¹ abgeleiteten nichtrelativistischen Streuformel.

Wenn man nun den letzten Term von (2) ebenfalls streicht, erhält man

$$I^*(\Theta^*) d\Theta^* = \frac{(\gamma + 1) \pi e^4 \sin \Theta^* d\Theta^*}{m_0^2 \gamma^2 v^4} \cdot \left[\frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta^*}{2}} + \frac{1}{\cos^4 \frac{\Theta^*}{2}} \right]. \quad (3)$$

Diese Streuformel geht für $\gamma \rightarrow 1$ in die von DARWIN modifizierte RUTHERFORDSche Streuformel über, welche das Rückstoßelektron berücksichtigt. Wir wollen (3) entsprechend als „RUTHERFORD-DARWINSche Streuformel“ bezeichnen. Alle drei Streuformeln enthalten die relativistische Massenveränderlichkeit und das COULOMB-Feld des Elektrons.

BARKAS und Mitarbeiter² haben abgeschätzt, daß erst bei Primärenergien von etwa 2 Milliarden Elektronenvolt im L-System Abweichungen der Streufunktion zu erwarten sind, welche auf nicht COULOMBSches Potential zurückzuführen sind.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung bestand darin, die angeführten drei Streuformeln experimentell zu prüfen.

Die älteren Untersuchungen, von denen die von CHAMPION³ und GROETZINGER und Mitarbeitern⁴ erwähnt seien, arbeiteten fast alle mit WILSON-Kammern mit Magnetfeld und radioaktiven β -Strahlern. Zu einer endgültigen Entscheidung über das zugrundeliegende Streugesetz konnte keine dieser Arbeiten gelangen.

Während der Durchführung dieser Untersuchung erschien eine Notiz von PAGE⁵, der im Energiebereich von 0,6 bis 1,7 MeV die MÖLLERSche Formel bestätigen konnte, weiter eine Notiz von BARBER und Mitarbeitern⁶ über Versuche bei 6,4 MeV, sowie eine Arbeit von SCOTT und Mitarbeitern⁷ für 15,7 MeV. Bei dieser letzten Energie ist jedoch der Unterschied zwischen (1) und (3) nur klein. Das rührt daher, daß sich bei dieser Energie der vorletzte und letzte Term in (1) nahezu kompensieren. SCOTT und Mitarbeiter deuteten ihre Ergebnisse im Sinne einer Bestätigung der MÖLLERSchen Theorie.

¹ MOTT, N. F.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **126**, 259 (1930).

² BARKAS, W. H., R. W. DEUTSCH, F. C. GILBERT u. CH. E. VIOLET: Phys. Rev. **86**, 59 (1952). Siehe zu dieser Arbeit auch BARKAS, W. H. u. Mitarb.: Phys. Rev. **88**, 1435 (1952).

³ CHAMPION, F. C.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **137**, 688 (1932).

⁴ GROETZINGER, G., L. B. LEDER, F. L. RIBE u. M. J. BERGER: Phys. Rev. **79**, 454 (1950). Hier weitere Literaturangaben.

⁵ PAGE, L. A.: Phys. Rev. **81**, 1062 (1951).

⁶ BARBER, W. C., G. E. BECKER u. E. L. CHU: Phys. Rev. **85**, 774 (1952).

⁷ SCOTT, M. B., A. O. HANSON u. E. M. LYMAN: Phys. Rev. **84**, 638 (1951).

2. Versuchsanordnung.

a) *Meßprinzip.* Ein Elektronenstrahl trete durch ein Gas. Dann werden längs dieses Strahls an Gasmolekülen gestreute Elektronen ausgetreten. Diese Streuung kann entweder an den Atomkernen oder an den Hüllenelektronen erfolgen. Weitere mögliche Prozesse wie Anregung und Ionisierung interessieren uns hier nicht. Die an den Atomkernen gestreuten Elektronen treten ohne Begleiter aus, denn der Rückstoß auf den Kern ist verschwindend klein. Zu den an den Elektronen gestreuten Elektronen gehört jedoch ein Rückstoßpartner vergleichbarer Geschwindigkeit. Bei geeigneter Aufstellung von Elektronenzählern ist es

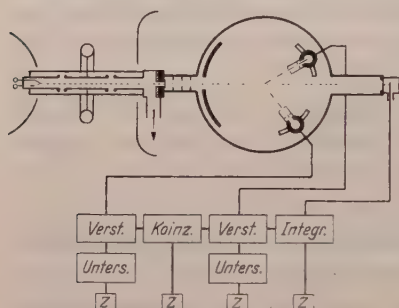


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung
(nicht maßstäblich).

also möglich, durch Koinzidenzmessungen die Streuung Elektron-Elektron von der Kernstreuung zu trennen und allein nachzuweisen.

Dabei ist vorauszusetzen, daß die Primärenergie der Elektronen so groß ist, daß man die Bindungsenergie der Atomelektronen vernachlässigen kann.

b) *Primärstrahl.* Zur Erzeugung der negativen Hochspannung diente ein Bandgenerator mit erdseitiger Selbsterregung und aufeinander gleitenden Bändern¹, der durch Maximalspannung 500 kV und Kurzschlußstrom 120 μ A charakterisiert sei. Die Spannungsmessung erfolgte durch Rotationsvoltmeter mit Synchronmotor. Dieses wurde mit einem elektrostatischen Hochspannungsvoltmeter nach STARKE-SCHROEDER geeicht. Die Hochspannung wurde mit einem Sprühkamm eingestellt und konnte auf etwa 2% konstant gehalten werden.

Als Elektronenquelle fand ein Dreielektrodensystem aus WEHNELT-Zylinder, Wolframglühkathode und Zuanode mit 200 V Vorbeschleunigung Verwendung.

Die Hauptbeschleunigung der Elektronen (s. Fig. 1) erfolgte in zwei Stufen, wobei die Mittelelektrode des zweistufigen, horizontalen Beschleunigungsrohrs von etwa 1 m Länge auf Schwebepotential lag. Zum Aufsuchen des elektronenoptisch günstigsten Strahlverlaufs war die Elektronenquelle unter Vakuum in Strahlrichtung über eine Länge von etwa 10 cm verschiebbar. Anzustreben war ein Parallelstrahl mit kleinem Querschnitt. Das wurde durch Ausblenden und Anwendung eines Kollimatorrohrs nach Austritt des Elektronenstrahls aus der Beschleunigungsröhre erreicht.

¹ BECKER, E. W.: Z. Naturforsch. 2a, 395 (1947).

Am Ausgang der Beschleunigungsröhre wird ein kreisförmiger Querschnitt von 2,5 mm Durchmesser durch eine mit Blei hinterlegte Graphitblende aus dem Elektronenstrahl ausgeblendet. Dieser Strahl tritt zur weiteren Ausblendung in das oben erwähnte Kollimatorrohr von 30 cm Länge mit 6 Blenden. Nach Durchsetzen der Streukammer gelangt der Primärstrahl in ein 50 cm langes und 9 cm weites Rohr zum Auffänger.

Die Justierung der Streukammer zum Primärstrahl konnte lichtoptisch mit der glühenden Elektronenquelle und elektronenoptisch mit einem genau eingebauten Quarzfluoreszenzschirm bis auf etwa 0,2 mm durchgeführt und geprüft werden, indem das Auslaufrohr durch ein Glasfenster ersetzt wurde. Im Zentrum der Streukammer konnte der Primärstrahl als scharf begrenzter Parallelstrahl mit kreisförmigem Strahlquerschnitt betrachtet werden.

c) *Streukammer.* Die Streukammer von 26 cm Durchmesser ist vollständig mit Graphit ausgekleidet. Ebenso sind sämtliche Blenden mit Graphit belegt. Das hat den Zweck, die Entstehung schädlicher Röntgenstrahlung zu vermeiden und Sekundäreffekte wie z.B. Elektronenauslösung klein zu halten. Außerdem sind dadurch auch störende statische Aufladungen unmöglich, die die Elektronenbahnen in dem sonst feldfreien Raum beeinflussen könnten.

Streukammer und Beschleunigungsröhre sind durch eine Aluminiumoxydfolie¹ von etwa 170 m μ Dicke vakuumdicht getrennt. Diese Folie erwies sich nach Vorversuchen mit einigen anderen Folienmaterialien als einzige, die der mechanischen und thermischen Beanspruchung gewachsen war. Der Energieverlust der Elektronen des Primärstrahls in der Folie liegt unter 100 eV, braucht also nicht berücksichtigt werden. Ebenso ist der Energieverlust im Kammergas sowohl für die primären als auch die gestreuten Elektronen vernachlässigbar.

Die Streukammer wird von getrocknetem und über eine Kühlfalle mit flüssiger Luft geleitetem Wasserstoff kontinuierlich durchströmt. Bei einem eingestellten Druck von etwa 0,5 Torr wird das Kammergas viermal in der Stunde erneuert. Wasserstoff als Streugas zeigt das günstigste Verhältnis von Elektronenstreuung zu Kernstreuung, denn die Elektronenstreuung wächst proportional der Ordnungszahl während die Kernstreuung, die hier als Störeffekt zu betrachten ist, mit dem Quadrat der Ordnungszahl ansteigt. Außerdem ist beim Wasserstoff die Forderung der geringen Bindungsenergie für die Elektronen am besten erfüllt.

Nach obigem streut ein Quecksilberatomkern ebenso stark wie 6400 Wasserstoffatomkerne. Daher wurde die ganze Apparatur mit Ölpumpen und Ölmanometern quecksilberfrei gebaut.

¹ STROHMAIER, K.: Z. Naturforsch. 6a, 508 (1951).

d) *Nachweis.* Zum Nachweis der gestreuten Elektronen dienen zwei gleichgebaute Zählrohre mit seitlich angebrachten Fenstern von 6 mm Höhe und 1,5 mm Breite, die mit Zaponlackfolien von etwa 250 m μ Dicke verschlossen sind. Dadurch ist gewährleistet, daß in den Zählerfolien keine Absorption von Elektronen stattfindet¹, denn nach (4) liegt die Minimalenergie der in den größten Beobachtungswinkel gestreuten Elektronen noch über 25 keV. Die Zählrohre sind durch 24 mm Blei gegen Röntgenstrahlung abgeschirmt. Sie sind unabhängig voneinander auf einem Kreis von 10 cm Radius drehbar. Als Zählrohrfüllung dienen 40 Torr Argon und 10 Torr Alkohol. Gaszufuhr und Spannungszufuhr an die Zählerdrähte erfolgen getrennt durch je zwei flexible Tombakleitungen, wobei die Spannungszuführen bis unmittelbar an die Zählrohre unter Atmosphärendruck stehen.

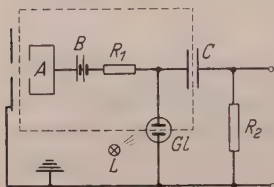


Fig. 2. Integrierstufe zur Dosierung des Primärstrahls.

Die Stromstärke des Primärstrahls beträgt größenordnungsmäßig 0,1 μ A. Die Dosierung geschieht auf einfache Weise über Auffänger, Integrierstufe und Zählwerk. Eine integrierende Anzeige ist bei unvermeidlichen Schwankungen der Primärstrahlstärke von großem Vorteil.

Die Wirkungsweise dieser Anordnung geht aus Fig. 2 hervor. Der Auffänger *A* liegt über die Batterie *B* an + 300 V. Bei angeschaltetem Primärstrahl sinkt das Potential des Auffängers. Entsprechend lädt sich der Kondensator *C* von 2000 pF über die Widerstände $R_1 = 30 \text{ M}\Omega$ und $R_2 = 200 \text{ k}\Omega$ negativ gegen Erde auf bis die Zündspannung der Glimmlampe *GL* erreicht ist. Diese zündet und entlädt den Kondensator über den Widerstand R_2 . Damit befindet sich der Auffänger auf dem Potential, das der Löschespannung entspricht. Von nun ab wiederholt sich der Vorgang entsprechend der Primärstromstärke. Die Kippfrequenz ist der Primärstromstärke proportional. Die Zündimpulse werden verstärkt und mit einem Zählwerk registriert. Die Anordnung arbeitet einwandfrei, wenn man die Glimmlampe in einem lichtdichten Gehäuse unterbringt und mit einer kleinen Glühlampe *L* bestrahlt, wie durch Vergleich mit den Impulszahlen der Zählrohre festgestellt werden konnte. Der „Dunkelstrom“ der Glimmlampe ist bei den gemessenen Stromstärken also vernachlässigbar. Der umrandete Teil von Fig. 2 ist hochisoliert gegen Erde.

3. Durchführung der Messungen.

Die Aufnahme einer Meßreihe erfolgte in der Weise, daß ein Zählrohr auf einen festen Streuwinkel z.B. 20° eingestellt wurde. Das andere Zählrohr wurde über den entsprechenden Streuwinkel für den anderen Stoßpartner hinweggeschwenkt. Dabei wurden in Schritten von 0,5° jeweils die Koinzidenzen und Einzelimpulse aufgenommen. Ein typi-

¹ SCHNEIDER, G.: Ann. Phys. **11**, 357 (1931). — BACKUS, J.: Phys. Rev. **68**, 59 (1945).

sches Beispiel zeigt Fig. 3. Hier steht ein Zählrohr fest bei einem Ablenkungswinkel von 35° . Der Winkel für das andere Zählrohr ist Abszisse der Figur. Das Maximum der Koinzidenzen liegt hier bei einem Gabelwinkel von etwa 86° . Der Gabelwinkel ist also gegenüber den nicht-relativistisch zu erwartenden 90° deutlich kleiner (s. unten).

Solche Kurven wurden bei den Spannungen 207 und 296 kV aufgenommen. Der Streuwinkel des feststehenden Zählers wurde dabei von 20 bis 40° variiert. Die Intervalle betrugen 5° .

Um das Einbringen subjektiver Fehler zu vermeiden, die beim Durchlegen einer Kurve durch die Meßpunkte entstehen könnten, wurden diese numerisch, entsprechend einer Treppenkurve durch die Meßwerte, ausgewertet. Der so erhaltene „Flächeninhalt“ dieser Kurve wurde als Streuintensität für diese Zählerstellung betrachtet. In dem angeführten Beispiel der Fig. 3 betrugen die Streuwinkel 35 bzw. 51° .

An den gemessenen Koinzidenzzahlen sind zwei Korrekturen anzubringen, die durch die Nachweisapparatur bedingt sind. Die erste beruht darauf, daß eine echte Koinzidenz nicht registriert wird, wenn ein Zählrohr durch einen vorhergegangenen

Einzelimpuls noch blockiert ist. Diese durch das endliche Auflösungsvermögen für Einzelimpulse erforderliche relative Korrektur betrug maximal 3% . Sie wurde durch die Bestimmung der „Totzeiten“ der beiden Kanäle für die Einzelimpulse ermittelt. Diese waren je $1,0 \cdot 10^{-4}$ sec.

Wenn innerhalb einer sehr kurzen Zeit zufällig in jedem Zählrohr ein Einzelimpuls ausgelöst wird, registriert die Nachweisapparatur eine „zufällige“ Koinzidenz, der kein Streuprozeß entspricht. Die durch dieses endliche Koinzidenzauflösungsvermögen der Nachweisapparatur bedingten zufälligen Koinzidenzen sind von den gemessenen abziehen, um die „echten“ Koinzidenzen zu erhalten. Das ist die zweite Korrektur. Zu ihrer Durchführung benötigt man die Einzelimpulse jedes Zählrohrs während der Meßzeit (s. Fig. 1) sowie das Koinzidenzauflösungsvermögen. Dieses wurde, ohne die Zählrohrstellungen zu ändern, zwischen den Messungen mit einem Radiumpräparat laufend überwacht; es betrug $3,0 \cdot 10^{-6}$ sec. Daraus errechneten sich die zufälligen Koinzidenzen zu etwa 10% des Maximums der echten Koinzidenzen.

Das Verhältnis der Koinzidenzen zu den Einzelimpulsen schwankte für ein Zählrohr von etwa $1:30$ bis etwa $1:500$.

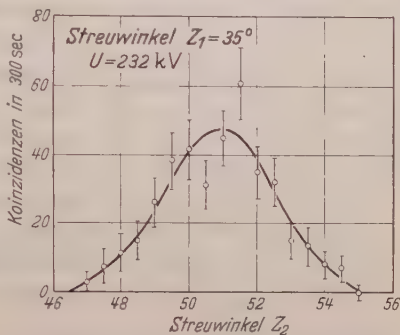


Fig. 3. Beispiel einer Meßreihe: Zahl der echten Koinzidenzen bei fest eingestelltem Streuwinkel zum Zähler Z_1 und variiertem Streuwinkel zum Zähler Z_2 .

Um einen Überblick über die Messungen zu geben, sind in Fig. 4 die echten Koinzidenzen in Abhängigkeit vom Gabelwinkel für verschiedene Zählerstellungen dargestellt. Der Gabelwinkel ist der Winkel, den die beiden auseinanderfliegenden Elektronen nach dem Stoß im Laboratoriumssystem miteinander bilden. Die Kurven sind hierbei nicht als Treppenkurven gezeichnet sondern zur besseren Übersicht in ausgeglichener Form. An ihnen sind die oben benannten Auflösungskorrekturen bereits angebracht.

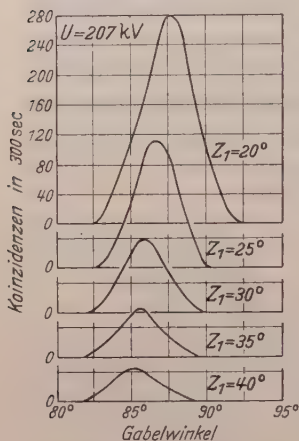


Fig. 4. Echte Koinzidenzen in Abhängigkeit vom Streuwinkel zum Zähler Z_1 (Parameter) und vom Gabelwinkel. Infolge der relativistischen Geschwindigkeiten der Stoßpartner sind die Gabelwinkel der Koinzidenzmaxima kleiner als der klassische Wert von 90° . ($U_0 = 207$ kV, Laboratoriumssystem.)

Impuls- und Energieerhaltungssatz in ihrer nichtrelativistischen Form fordern für den Gabelwinkel zweier gleicher Teilchen nach dem Stoß unabhängig vom Streuwinkel immer 90° . Nach der relativistischen Theorie¹ ist der Gabelwinkel kleiner und wird außerdem vom Streuwinkel abhängig und zwar so, daß er für den symmetrischen Stoß am kleinsten ist. Die in Fig. 4 dargestellten Messungen bestätigen diese theoretischen Forderungen. Innerhalb der Meßgenauigkeit herrscht völlige Übereinstimmung.

4. Auswertung der Messungen.

Die Kurven von Fig. 4 sind bereits auf gleichen Druck und gleiche Primärintensität umgerechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Anzeige des Ölmanometers ist berücksichtigt.

An diesen Kurven bzw. den daraus gewonnenen Werten für die Streuintensitäten sind nun noch zwei Korrekturen anzubringen. Sie betreffen die Streugeometrie und die Vielfachstreuung. Die Streugeometriekorrektur zerfällt in die Betrachtung des Streuvolumens, das die Anzahl der Streuzentren bestimmt und in die Betrachtung des Raumwinkels mit dem jedes Streuzentrum zur Wirkung kommt. Beides ist in Abhängigkeit vom Streuwinkel zu ermitteln. Da wir uns auf Relativmessungen beschränken, kommt es nicht auf deren absolute Größe an, sondern nur auf die Abhängigkeit vom Streuwinkel.

Die Vielfachstreuung bedingt eine Korrektur, die bei den meisten Einzelstreuungsmessungen mit Elektronen zu berücksichtigen ist, gleichgültig ob diese mit festen Streufolien oder mit Gasen durchgeführt werden. Bei uns tritt sie dadurch ins Spiel, daß die gestreuten Elektronen auf dem Weg vom Stoßzentrum in den Zähler durch das Kammergas

¹ Zum Beispiel CHAMPION, F. C.: a. a. O.

fliegen müssen und dabei recht häufig um kleine Winkel abgelenkt werden.

Bevor wir auf die Korrekturen im einzelnen eingehen, müssen noch einige Eigenschaften der Elektron-Elektronstreuung Erwähnung finden. Zunächst gibt es nach den elementaren Stoßgesetzen im L-System keine Streuung in Rückwärtsrichtung, d.h. der größtmögliche Streuwinkel für ein Elektron ist 90° . Im nichtrelativistischen Fall ist die Streufunktion im L-System symmetrisch um 45° und im C-System symmetrisch um 90° . Nur die Symmetrie im C-System bleibt beim relativistischen Fall erhalten. Wenn im nichtrelativistischen Fall die Streuwinkel für stoßendes und Rückstoßelektron gleich sind, bedeutet das $\theta_1 = \theta_2 = 45^\circ$. Bei relativistischen Geschwindigkeiten ist jedoch $\theta_1 = \theta_2 < 45^\circ$, denn der Gabelwinkel ist kleiner. Man kann dann von einer Art „Voreilung“ der Streuung reden. Selbstverständlich liegen die zu einem Stoß gehörenden Impulsvektoren in einer Ebene. Der tiefgreifendste Unterschied gegenüber der Kernstreuung ist neben der Ununterscheidbarkeit der Stoßpartner der Energieaustausch zwischen stoßendem und Rückstoßelektron. Dieser bewirkt, daß die Energie der gestreuten Elektronen vom Streuwinkel abhängt, und zwar gilt für das Verhältnis der Energie $E(\theta)$ der in den Winkel θ gestreuten Elektronen zur Primärenergie $E(0)$

$$\frac{E(\theta)}{E(0)} = \frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta + \gamma^{*2} \sin^2 \theta} \quad (4)$$

mit

$$\gamma^* = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

wie man aus den bei MÖLLER gegebenen Formeln leicht errechnet. Für den nichtrelativistischen Fall ($\gamma^* \rightarrow 1$) geht (4) in die bekannte Beziehung

$$E(\theta) = E(0) \cdot \cos^2 \theta$$

über. Schließlich sei noch die Beziehung für die Umrechnung der Streuwinkel θ aus dem L-System in die Streuwinkel θ^* des C-Systems angegeben:

$$\sin \theta^* = \frac{\gamma^* \cdot \sin 2\theta}{\cos^2 \theta + \gamma^{*2} \sin^2 \theta} \quad (6)$$

die nichtrelativistisch in die ebenfalls bekannte Beziehung $\theta^* = 2\theta$ übergeht. Für die Umrechnung der Streuwinkelbereiche $d\theta$ des L-Systems in diejenigen $d\theta^*$ des C-Systems wurde die Beziehung

$$d\theta^* = \frac{2\gamma^*}{\cos^2 \theta + \gamma^{*2} \sin^2 \theta} d\theta \quad (7)$$

benutzt.

Diese eben beschriebenen Verhältnisse und die Gln. (4) bis (7) folgen allein aus Impuls- und Energieerhaltungssatz für den Einzelprozeß und

sind daher unabhängig von jeder Streutheorie, die diese Sätze enthält. Wir wollen nun die Auswertung der Messungen im einzelnen behandeln.

a) *Streuolumen*. Für die hier vorzunehmende Korrektur genügt es, den Gabelwinkel konstant zu 90° anzunehmen. Es sei im folgenden das Zählrohr des kleineren Streuwinkels als Innenzähler (IZ), das andere als Außenzähler (AZ) bezeichnet. Wir betrachten zunächst die schematische Grund- und Aufrißskizze der Fig. 5. Dort sind die Zählerfenster eingezeichnet. Über die Verbindungsstrecken ihrer Berandungen als Durchmesser sind zwei Thaleskreise gezeichnet. Da in der hier betrachteten Näherung nur Gabelwinkel von 90° auftreten, bedeutet dies,

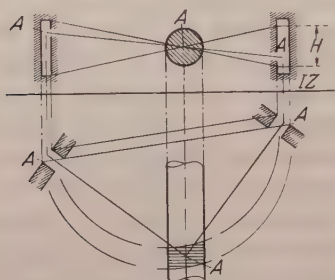


Fig. 5. Streugeometrie: AAA stellt in Grund- und Aufriß einen Streuprozess dar, der in der Achse des Primärstrahls erfolgt. (Laboratoriumssystem.)

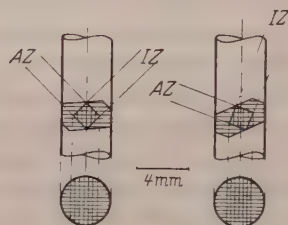


Fig. 6. Streuolumen.

daß nur aus dem im Grundriß waagrecht schraffierten Gebiet des Primärstrahls Streuprozesse zur Registrierung kommen können, denn nur solche können Koinzidenzen auslösen.

In Fig. 6 ist das Streuolumen für den kleinsten und größten Streuwinkel, der in den IZ gestreuten Elektronen maßstäblich gezeichnet (Winkelstellung des IZ = 20° und 40°). Die waagrecht schraffierten Gebiete entsprechen dem ebenso schraffierten Gebiet der Fig. 5. Die hiervon abgeschnittenen Zylinderhufe rühren von der stärkeren Ausblendung beim AZ her. Bei diesem ist in 4 cm Entfernung vom Streuzentrum noch eine Blende der gleichen Form und Größe wie die Zähleröffnung angebracht. (In der schematischen Fig. 1 nicht eingezeichnet.) Mit der vollen (den Zähleröffnungen entsprechenden) Raumwinkeldimension im Grundriß kommen nur *die* Streuzentren zur Wirkung, die in dem horizontal *und* vertikal schraffierten Gebiet liegen. (Dabei ist zu berücksichtigen, daß der AZ zur Aufnahme einer Meßreihe in kleinen Schritten geschwenkt wird.) Von diesem Gebiet bis zum Rand des horizontal schraffierten Teils nimmt der wirksame Raumwinkel bis auf Null ab. Wenn man nun die Volumina der verschiedenen Gebiete für die beiden extremen Zählerstellungen berechnet, erhält man folgendes Ergebnis: Die beiden horizontal schraffierten Teile unterscheiden sich

um weniger als 5%; die vertikal schraffierten praktisch nicht. Der Unterschied rührt also von den nur horizontal schraffierten Teilen der Fig. 6 her. Diese Gebiete tragen zur Streuung infolge des kleinen wirksamen Raumwinkels nur mit einem geringen Gewicht bei. Infolge der später zu besprechenden Vielfachstreuung verringert sich dieses Gewicht noch mehr. Man ist also berechtigt, das Streuvolumen als unabhängig vom Streuwinkel zu betrachten. Dieses überraschende Ergebnis ist wesentlich bedingt durch die automatische Selbstaussblendung der Koinzidenzmethode.

b) *Raumwinkel*. Der erfaßte Raumwinkel ist bei einer einfachen Streumessung proportional der Größe der Zähleröffnung. Bei Koinzidenzmessungen hat man zwei unter verschiedenen Streuwinkeln aufgestellte Zähler und kann die gezählten Koinzidenzen sowohl dem einen als auch dem andern Streuwinkel zuordnen. Je nach der Zuordnung sind jedoch die zugehörigen Raumwinkel, in die gestreut wird (auch bei gleichen Zählerfenstern), verschieden.

In der vorliegenden Untersuchung wurden die bei einer bestimmten Stellung der beiden Zähler gemessenen Koinzidenzen für beide zugehörigen Streuwinkel ausgewertet.

Zur Ermittlung der entsprechenden Raumwinkel wollen wir zunächst den endlichen Querschnitt des Primärstrahls vernachlässigen. Dann ist die „Ausleuchtung“ der beiden Zähler in einer bestimmten Stellung durch Fig. 8 gegeben. Der IZ ist sowohl in seiner Vertikal- als auch Horizontaldimension nicht voll ausgeleuchtet. Wie die vertikale Begrenzung der wirksamen Fensterhöhe des IZ zustande kommt, geht aus Fig. 5 hervor. Die Verminderung der wirksamen Fensterbreite des IZ rührt von der relativistischen „Voreilung“ der Streuung im L-System her. Während die Verminderung der wirksamen Fensterhöhe also eine rein geometrische Ursache hat, hat die Verringerung der wirksamen Fensterbreite physikalische Gründe. Dementsprechend ist die Berechnung dieser Effekte anzusetzen.

Die Berücksichtigung der eben erläuterten Korrekturen ist nur zur Bestimmung der wirksamen Fenstergröße des IZ erforderlich. Für den AZ stimmt sie mit der geometrischen überein. Die Bestimmung der wirksamen Fensterhöhe H des IZ ist nach Fig. 5 elementargeometrisch durchzuführen. Zur Berechnung der wirksamen Fensterbreite transformiert man zweckmäßig die geometrische Fensterbreite, die proportional $d\theta_{AZ}$ des AZ ist, nach (7) in das C-System, wo man das entsprechende $d\theta_{AZ}^*$ findet. Indem man diese Größe für den *konjugierten* Streuwinkel in das L-System zurücktransformiert, findet man $d\theta_{IZ}$. Das Verhältnis der wirksamen zur geometrischen Fensterbreite für den IZ ist dann $d\theta_{IZ}:d\theta_{AZ}$.

Schließlich ist noch der endliche Strahlquerschnitt zu berücksichtigen. Er wirkt sich auf die „Ausleuchtung“ der Zähler in ihrer Vertikaldimension aus, wie Fig. 7 schematisch zeigt. Dort sind die Streugebiete und die zugehörigen ausgeleuchteten Zähleröffnungen für zwei Streugebiete des Primärstrahls jeweils gleich schraffiert. Zur Berechnung wurde der Strahl, wie in der Fig. 7 angedeutet in fünf übereinanderliegende Bereiche geteilt, für jeden Bereich der Raumwinkel bestimmt und dann durch Mittelbildung (nach der Größe der Streubereiche gewogen) ein wirksamer Raumwinkel ermittelt und zwar jeweils für die beiden konjugierten Streuwinkel.

c) *Vielfachstreuung*. Wie schon erwähnt erleidet ein gestreutes Elektron auf dem Weg vom Streuzentrum in den Zähler viele Ablenkungen um kleine Winkel, so

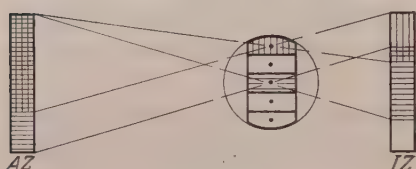


Fig. 7. Zur Auswirkung des endlichen Strahlquerschnitts.

daß die Bahn dieses Elektrons nur noch näherungsweise eine Gerade ist. Dieser Einfluß auf die Messungen läßt sich — mit für unsere Zwecke ausreichender Genauigkeit — durch die BOTHEsche Theorie der Vielfachstreuung für Elektronen¹ erfassen.

Der Theorie von BOTHE liegt der Sachverhalt eines durch eine Folie gestreuten Elektronenstrahls zugrunde. Demgemäß ist das Maß der Vielfachstreuung der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel λ . Die Dichte der gestreuten Elektronen folgt einer GAUSS-Verteilung um den Durchstoßpunkt des Primärstrahls durch eine hinter der Folie normal zum Elektronenstrahl aufgestellte Ebene. Deren Halbwertsbreite ist durch den wahrscheinlichsten Ablenkungswinkel bestimmt. Bei uns ist die „Foliendicke“ der gesamte Weg durch das Kammergas vom Stoßzentrum bis zum Eintritt in das Zählerfenster. Wir benötigen zur Bestimmung der GAUSS-Verteilung also nicht den wahrscheinlichsten Ablenkungswinkel, sondern die wahrscheinlichste lineare Versetzung des Elektrons beim Eintritt in den Zähler. Diese beiden Größen stehen in folgendem Zusammenhang²

$$l^2 = \frac{1}{3} \cdot l^2 \cdot \lambda^2. \quad (8)$$

l ist der Weg vom Stoßzentrum zum Zählerfenster, hier also $l = 10$ cm. Für λ gilt³

$$\lambda = \frac{C}{V} \cdot \frac{V + 511}{V + 1022} \sqrt{\frac{Z^2 + Z}{A}} \sigma x. \quad (9)$$

¹ BOTHE, W.: Handbuch der Physik, Bd. XXII/2, S. 14. 1933.

² Zum Beispiel E. FERMI, Nuclear Physics, revised edition 1950, S. 53. Dort ist die Beziehung für die quadratischen Mittelwerte angegeben, während wir sie hier für die wahrscheinlichsten Werte verwenden.

³ BOTHE, W.: a. a. O.

Dabei ist V die Elektronenenergie in keV nach (4), Z die Ordnungszahl, A das Atomgewicht, σ die Dichte der streuenden Substanz und x der durchlaufene Weg in μ . Die bei Wasserstoff wichtige Korrektur für die Atomelektronen ist in der obigen Formel enthalten. Als Wert für die halbempirische Vielfachstreuunkonstante C ist der neuere Wert $C=6,5$ verwendet worden¹.

Mit den bisher beigebrachten Formeln sind wir instande, die Wahrscheinlichkeit für die lineare Versetzung r am Ort des Zählerfensters aus experimentellen Daten anzugeben:

$$dW = w \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi = \frac{r \cdot dr \cdot d\varphi}{2\pi q^2} \cdot e^{-\frac{r^2}{2q^2}}. \quad (10)$$

Hierbei sind Polarkoordinaten um den Auftreffpunkt angenommen, der ohne Vielfachstreuung vorhanden wäre. q bewegt sich bei unseren Messungen in dem Bereich von 0,1 bis 0,8 mm.

Fig. 8 zeigt die Ausleuchtung der Zählerfenster, wie sie z.B. bei einer bestimmten Streuwinkelstellung durch den Mittelpunkt des Streuvolumens gegeben ist. Die ausgeleuchteten Gebiete sind in einzelne Bereiche unterteilt. Wenn nun ein gestreutes Elektron (ohne Vielfachstreuung) durch den im IZ schraffierten Teilbereich in den Zähler tritt, wird das konjugierte Streuelektron (ohne Vielfachstreuung) durch den im AZ schraffierten Teilbereich fliegen. Die einzelnen Teilbereiche sollen durch ihre Mittelpunkte vertreten werden. Die Wahrscheinlichkeit für ein gestreutes Elektron, die Zähleröffnung zu treffen und registriert zu werden, ist dann durch Integration von (10) (zweckmäßig in kartesischen Koordinaten) über die Zähleröffnung gegeben².

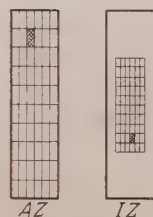


Fig. 8. Zählerausleuchtung durch Streuprozesse auf der Achse des Primärstrahls.

Damit ein Streuprozess als Koinzidenz registriert wird, ist erforderlich, daß sowohl das eine als auch das andere Elektron gezählt wird. Die Wahrscheinlichkeit für die Registrierung eines Streuprozesses ist dann also gegeben durch das Produkt der oben erläuterten Einzelwahrscheinlichkeiten. Nach der in der Fig. 8 angedeuteten Unterteilung wurden diese Produktwahrscheinlichkeiten für den ganzen erfaßten Raumwinkel ermittelt und daraus eine mittlere Wahrscheinlichkeit gebildet.

Das Verfahren wurde für die aus Fig. 7 ersichtlichen Gebiete des Streuvolumens, bei denen die Ausleuchtungsverhältnisse verschieden sind, getrennt durchgeführt und über diese Gebiete schließlich nochmals

¹ DÄNZER, H.: Z. Physik **128**, 79 (1952).

² Der Mittelpunkt des Teilbereichs, in dem das Elektron ohne Vielfachstreuung auftreffen würde, ist dabei Koordinatenursprung.

gemittelt. Die so erhaltene Wahrscheinlichkeit W ist in die unten angegebenen Gleichungen eingesetzt zu denken. Bei der praktischen Durchführung ergeben sich einige Vereinfachungen; z. B. braucht die Vielfachstreuung in der horizontalen Dimension für den AZ nicht berücksichtigt werden, da dieser nach Fig. 3 bei der Aufnahme einer Meßreihe den ganzen entsprechenden Winkelbereich abtastet.

d) *Umrechnung in das C-System.* Wir wollen unsere Ergebnisse im C-System darstellen. Dazu suchen wir $I^*(\Theta^*)$ aus

$$I^*(\Theta^*) d\Theta^* = I(\Theta) d\Theta. \quad (11)$$

Unsere Meßwerte $M(\Theta)$ sind zunächst, wie aus dem beschriebenen Sachverhalt hervorgeht¹,

$$M(\Theta) = [I(\Theta)_\Omega \cdot W \cdot d\Omega]. \quad (12)$$

Der Index Ω bei $I(\Theta)$ deutet an, daß es sich hierbei um eine auf die Raumwinkeleinheit bezogene Streuintensität handelt. W und $d\Omega$ sind nach 4c bzw. 4b Effektivwahrscheinlichkeiten bzw. Effektivraumwinkel für den Streuwinkel Θ . Um $I(\Theta)$ zu erhalten, haben wir die Meßwerte $M(\Theta)$ durch $W \cdot d\Omega$ zu dividieren und mit $2\pi \cdot \sin \Theta$ zu multiplizieren. Also

$$M(\Theta) \cdot \frac{2\pi \cdot \sin \Theta}{W \cdot d\Omega} = I(\Theta).$$

Hieraus gewinnen wir $I^*(\Theta^*)$ mit (11) zu

$$I^*(\Theta^*) = M(\Theta) \frac{2\pi \cdot \sin \Theta}{W \cdot d\Omega} \cdot \frac{d\Theta}{d\Theta^*} \equiv M \cdot K. \quad (13)$$

Der Faktor K bei $M(\Theta)$ stellt also unseren Korrektur- bzw. Umrechnungsfaktor dar; $d\Theta : d\Theta^*$ ist dabei durch (7) gegeben. Die Umrechnung der Streuwinkel selbst aus dem L-System in das C-System erfolgt nach (6).

5. Ergebnisse.

Tabelle 1 enthält in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ im L-System die in (13) einzusetzenden Größen für $U_0 = 207$ kV. Da es sich bei uns um Relativmessungen handelt, sind die Werte nur bis auf einen konstanten vom Streuwinkel unabhängigen Faktor berechnet. Lediglich die Wahrscheinlichkeiten W sind absolut angegeben². Die letzte Spalte

¹ Hierbei seien die Auflösungskorrekturen bereits berücksichtigt. Die eckigen Klammern bedeuten durch das Experiment nicht weiter aufgelöste Meßwerte.

² Wie bereits früher erwähnt, wurde W mit $C = 6,5$ [s. (9)] berechnet. Der neueste Wert ist $C = 6,0$ für Elektronen von 245 keV [KINZINGER, E., u. W. BOTHE: Z. Naturforsch. 7a, 390 (1952)]. Da die Vielfachstreckorrektur sich jedoch für die verschiedenen Streuwinkel nur um maximal 4% unterscheidet, genügt der Wert von 6,5 zur Berechnung. Aus dem gleichen Grund kann die schwache Energieabhängigkeit von C (H. DÄNZER a. a. O.) vernachlässigt werden.

Tabelle 1. Auswertung der Meßergebnisse bei $U_0 = 207$ kV.

Θ	M	W	$d\Omega$	$d\Theta^*:d\Theta$	K	$I^*=M \cdot K$
20°	2568	0,842	1,68	2,14	1,128	1,000
25°	1290	0,872	2,11	2,12	1,084	0,482
30°	763	0,865	2,55	2,09	1,087	0,285
35°	519	0,863	3,26	2,06	1,092	0,195
40°	375	0,844	3,42	2,03	1,100	0,142
45,3°	375	0,844	3,86	1,99	1,110	0,139
50,6°	519	0,863	4,20	1,96	1,091	0,189
55,8°	763	0,865	4,60	1,93	1,081	0,276
61,5°	1290	0,872	4,84	1,90	1,097	0,473
67,2°	2568	0,842	5,14	1,87	1,163	1,000

der Tabelle 1 gibt $I^*(\Theta^*)$ bezogen auf diesen Wert beim kleinsten bzw. konjugierten größten Streuwinkel. Die Werte in der unteren Hälfte der Tabelle 1 stellen die Auswertung für die Streuwinkel dar, die zu den in der oberen Tabellenhälfte konjugiert sind. Zusammengehörige Streuwinkel erkennt man an den gleichen Werten für $M(\Theta)$.

Tabelle 2. Vergleich der experimentellen Ergebnisse für $I^*(\Theta^*)$ mit den verschiedenen theoretischen Forderungen. $U_0 = 207$ kV; Normierung s. Text. (Massenmittelpunktsystem.)

Θ^*	Experiment	MÖLLER	MOTT	RUTHERFORD
43,5°	1,000	1,000	1,000	1,000
54,2°	0,482	0,492	0,485	0,542
64,7°	0,285	0,276	0,267	0,344
75,1°	0,195	0,180	0,170	0,255
85,3°	0,142	0,142	0,131	0,219
94,7°	0,139	0,142	0,131	0,219
104,9°	0,189	0,180	0,170	0,255
115,3°	0,276	0,276	0,267	0,344
125,8°	0,473	0,492	0,485	0,542
136,5°	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabelle 2 gibt für das C-System in Abhängigkeit von Θ^* die Werte für $I^*(\Theta^*)$ zunächst experimentell und dann nach (1), (2) und (3). Sie sind wie in Tabelle 1 relativ zu den Werten beim kleinsten bzw. dem dazu konjugierten größten Streuwinkel angegeben¹.

In Fig. 9 sind die experimentellen Werte mit den verschiedenen Streutheorien nochmals verglichen. Die experimentellen Ergebnisse und die Streutheorien von MÖLLER und MOTT in der Normierung der Tabelle 2 sind dabei auf die RUTHERFORD-DARWINSche Theorie bezogen,

¹ Die neuere Streutheorie von KAR und BASU [KAR, K. C., u. C. BASU: Ind. J. Phys. 18, 223 (1944)] konnte bei der vorliegenden Untersuchung nicht berücksichtigt werden, da die betreffenden Arbeiten noch nicht zur Verfügung standen.

die somit als horizontale Gerade erscheint. Daß die drei Streutheorien und die Messungen beim kleinsten bzw. dem dazu konjugierten größten Streuwinkel zusammenfallen ist durch die gewählte Normierung bedingt.

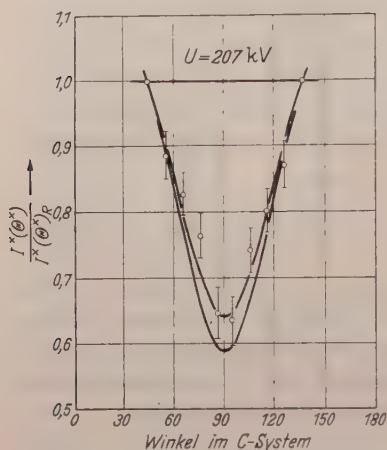


Fig. 9. $I^*(\Theta^*)/I^*(\Theta^*)_R$ bei $U_0 = 207$ kV experimentell und theoretisch in der Normierung des Textes¹ im Massennittelpunktsystem. Gerade der Ordinate 1,0 = RUTHERFORD-DARWINSCHE Theorie. Mittlere Kurve = MÖLLERSche Theorie. Untere Kurve = MOTTSche Theorie. Die experimentellen Werte sind mit ihren statistischen Fehlern eingetragen.

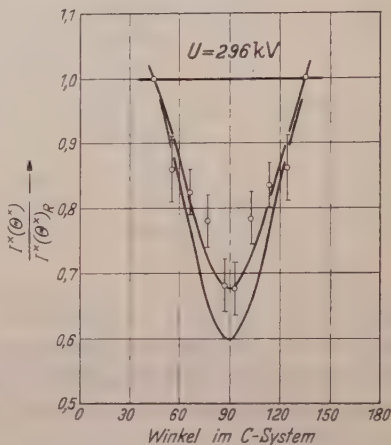


Fig. 10. $I^*(\Theta^*)/I^*(\Theta^*)_R$ bei $U_0 = 296$ kV experimentell und theoretisch in der Normierung des Textes¹ im Massennittelpunktsystem. Gerade der Ordinate 1,0 = RUTHERFORD-DARWINSCHE Theorie. Mittlere Kurve = MÖLLERSche Theorie. Untere Kurve = MOTTSche Theorie. Die experimentellen Werte sind mit ihren statistischen Fehlern eingetragen.

Diese ist zulässig, da es sich um Relativmessungen handelt. Die untere Kurve entspricht der MOTTSchen Theorie, die mittlere der MÖLLERSchen Theorie. Die experimentellen Werte sind mit ihren statistischen Fehlern eingetragen. Symmetrisch zum Minimum bei 90° liegende Meßpunkte

Tabelle 3. Auswertung der Meßergebnisse bei $U_0 = 296$ kV.

Θ	M	W	$d\Omega$	$d\Theta^*:d\Theta$	K	$I^*=M \cdot K$
20°	879	0,947	1,75	2,19	0,940	1,000
25°	431	0,977	2,22	2,16	0,900	0,469
30°	271	0,973	2,72	2,12	0,888	0,291
35°	199	0,960	3,30	2,07	0,870	0,209
40°	147	0,935	3,74	2,03	0,905	0,161
$43,8^\circ$	147	0,935	4,11	1,99	0,907	0,159
$48,4^\circ$	199	0,960	4,57	1,95	0,874	0,209
$53,7^\circ$	271	0,973	4,82	1,91	0,900	0,294
$59,5^\circ$	431	0,977	5,23	1,86	0,905	0,470
$65,4^\circ$	879	0,947	5,56	1,83	0,943	1,000

¹ Die Ordinaten sind — bis auf eine Proportionalitätskonstante, die für jede Theorie verschieden ist — die auf die RUTHERFORD-DARWINSCHE Theorie bezogenen differentiellen Streuquerschnitte.

Tabelle 4. Vergleich der experimentellen Ergebnisse für $I^*(\Theta^*)$ mit den theoretischen Forderungen. $U_0 = 296$ kV; Normierung s. Text. (Massenmittelpunktsystem.)

Θ^*	Experiment	MÖLLER	MOTT	RUTHERFORD
44,9°	1,000	1,000	1,000	1,000
55,8°	0,469	0,496	0,484	0,545
66,5°	0,291	0,285	0,270	0,352
76,9°	0,209	0,193	0,175	0,266
87,2°	0,161	0,161	0,142	0,234
92,8°	0,159	0,161	0,142	0,234
103,1°	0,209	0,193	0,175	0,266
113,5°	0,294	0,285	0,270	0,352
124,2°	0,470	0,496	0,484	0,545
135,1°	1,000	1,000	1,000	1,000

stellen hierbei die Auswertung einer Meßreihe für die beiden einander konjugierten Streurichtungen dar. Ihre Übereinstimmung kann als Maß für die Genauigkeit der angewandten Streugeometriekorrekturen angesehen werden. Die experimentelle Fehlergrenze der ganzen Untersuchung wird auf 5 % geschätzt.

Tabelle 3 und 4, sowie Fig. 10 geben die Ergebnisse für $U_0 = 296$ kV in derselben Form wie Tabelle 1 und 2 und Fig. 9 für $U_0 = 207$ kV.

Die Diagramme Fig. 9 und Fig. 10 zeigen, daß die MÖLLERSche Theorie die experimentellen Ergebnisse am besten wiedergibt. Die Abweichungen des Experiments überschreiten nicht die infolge der Statistik zu erwartenden.

Besonderen Dank schulde ich dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. CHR. GERTHSEN für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er ihr stets entgegenbrachte.

Karlsruhe, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Die inkohärente Streuung der Röntgenstrahlen.

Von

FRIEDRICH LENZ.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 6. März 1953.)

Die Methode von HEISENBERG und BEWILOGUA [1], [2] zur Berechnung der Winkelverteilung der inkohärenten Röntgenstreuung liefert für nicht zu kleine Streuwinkel ϑ und für Ordnungszahlen $Z \geq 6$ eine gute Näherung [2], [3]. Die Methode beruht auf der statistischen Elektronendichteverteilung nach THOMAS-FERMI und führt für unpolarisierte Primärstrahlung auf die Streuformel

$$I_{\text{inc}} = I_0 \frac{a_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} Z S(v). \quad (1)$$

Hierbei ist I_0 die einfallende Intensität, I_{inc} die inkohärente Streuintensität in den Winkel ϑ im Abstand R vom Atom, $a_e = \frac{e^2 \mu_0}{4\pi m_0} = 2,81 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$, Z die Ordnungszahl des streuenden Atoms und

$$S(v) = 1 - \int_0^{x_0} x^2 \left(\sqrt{\frac{\Phi(x)}{x}} - v \right)^2 \left(\sqrt{\frac{\Phi(x)}{x}} + \frac{v}{2} \right) dx. \quad (2)$$

In Gl. (2) bedeutet $\Phi(x)$ die THOMAS-FERMI-Funktion und

$$v = 0,176 \text{ \AA} Z^{-\frac{2}{3}} \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (3)$$

während die obere Integrationsgrenze x_0 durch

$$v^2 = \frac{\Phi(x_0)}{x_0} \quad (4)$$

definiert ist.

Es soll gezeigt werden, daß sich die Streufunktion S noch in einfacherer Weise schreiben und bei Benutzung der MOLIÈRESchen Näherung [4] für die THOMAS-FERMI-Funktion sogar geschlossen integrieren läßt. Multipliziert man nämlich im Integranden von (2) die Klammern aus und berücksichtigt die THOMAS-FERMISchen Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = -\frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}}, \quad (5)$$

so kann man auch schreiben

$$S(v) = 1 - \int_0^{x_0} \left(x \frac{d^2 \Phi}{dx^2} - \frac{3}{2} v x \Phi + \frac{v^3}{2} x^2 \right) dx, \quad (6)$$

was mit (2) mathematisch identisch, aber für die Rechnung einfacher ist. Ersetzt man nun in (6) $\Phi(x)$ durch die dafür von MOLIÈRE [4] angegebene Näherung

$$\Phi(x) \approx \sum_{i=1}^3 a_i e^{-b_i x} \quad (7)$$

mit

$$\begin{array}{lll} a_1 = 0,1; & a_2 = 0,55; & a_3 = 0,35; \\ b_1 = 6; & b_2 = 1,2; & b_3 = 0,3; \end{array}$$

so ist eine geschlossene Integration möglich, welche auf

$$S(v) = 1 - \sum_{i=1}^3 \frac{a_i}{b_i^2} \left(b_i^2 - \frac{3}{2} v \right) \left(1 - e^{-b_i x_0} (b_i x_0 + 1) \right) - \frac{v^3 x_0^3}{6} \quad (8)$$

führt. Diese mit Hilfe der MOLIÈRESchen Näherung berechnete Streufunktion weicht nur für kleine Streuwinkel merklich von den Werten

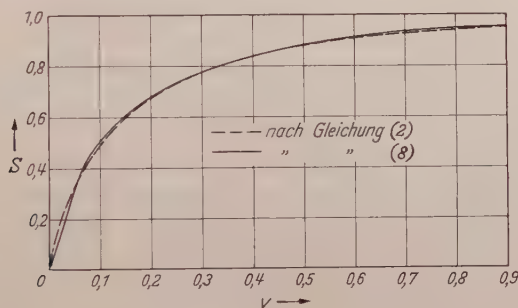


Fig. 1.

ab, die man erhält, wenn man die strenge THOMAS-FERMI-Funktion zugrunde legt und (2) numerisch integriert. In Fig. 1 sind die Streufunktionen nach (2) und nach (8) zum Vergleich miteinander aufgetragen. Da die Streuung in kleine Winkel hauptsächlich durch die Elektronendichte weit vom Atomkern bestimmt wird, dürfte hier die MOLIÈRESche Näherung sogar zu richtigeren Werten führen als die strenge THOMAS-FERMI-Dichteverteilung, welche für große Kernabstände zu langsam abfällt. Daß die Streufunktion nach HEISENBERG-BEWILGUA für sehr kleine Werte von v (d.h. kleine Streuwinkel) zu hohe Werte für die

Streuintensität liefert, ist ja beispielsweise aus dem Vergleich mit den nach der Methode von WALLER und HARTREE berechneten Streufunktionen [5], [6] und aus den Überlegungen von KOPPE [7] über das Verhalten von $S(v)$ für $v \rightarrow 0$ bekannt.

Literatur.

- [1] HEISENBERG, W.: Phys. Z. **32**, 737 (1931). — [2] BEWILOGUA, L.: Phys. Z. **32**, 740 (1931). — [3] THOMER, G.: Phys. Z. **38**, 48 (1937). — [4] MOLIÈRE, G.: Z. Naturforsch. **2a**, 133 (1947). — [5] WALLER, I.: Z. Physik **51**, 213 (1931). — [6] WALLER, I., and D. R. HARTREE: Proc. Roy. Soc. Lond. A **124**, 119 (1929). — [7] KOPPE, H.: Z. Physik **124**, 658 (1947).

Düsseldorf, Rheinisch-Westfälisches Institut für Übermikroskopie.

Photographieren mit Exo- und Photoelektronen.

Von

J. KRAMER.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.)

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 23. März 1953.)

Mit Hilfe von Exo- und Photoelektronen lassen sich die in nichtmetallischen Kristallen durch eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und ultravioletttem Licht hervorgerufenen angeregten Zustände feststellen. Dieser Effekt wird dazu benutzt, um mit Gips, einer anoxydierten Aluminiumplatte und mit einem Ziegelstein zu photographieren. Da die angeregten Zustände durch sichtbares und zum Teil durch ultrarotes Licht gelöscht werden können, kann nach der gleichen Methode auch mit diesen Wellenlängen photographiert werden, wobei gegenüber dem ersten Verfahren Schwarz und Weiß vertauscht sind. Dieser Vorgang wird an einer Kochsalzplatte gezeigt.

Es war gezeigt worden [1], [2], daß viele nichtmetallische Kristalle nach einer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, mit ultravioletttem und zum Teil sogar mit sichtbarem Licht spontan Elektronen abgeben, die „Exoelektronen“, und daß dabei phänomenologisch gesehen, die Austrittsarbeit für Photoelektronen nach kleineren Werten verschoben ist. Es muß demnach möglich sein, mit vielen solchen Kristallen zu photographieren, indem entweder die Emission der Exoelektronen für die Sichtbarmachung des latenten Bildes ausgenutzt wird, oder weit empfindlicher die Verschiebung der Austrittsarbeit. In den angeführten Arbeiten war dieses Photographieren nur durch eine lineare Abtastung der teilweise bestrahlten Flächen mit dem Spitzenzähler gezeigt worden. Es bestehen nun keine Schwierigkeiten, das latente Bild auch flächenmäßig mit Elektronen zu erfassen und so eine echte Photographie zu erhalten. Unter den Möglichkeiten, die für die Erfassung des latenten Bildes mit Elektronen denkbar sind, wurde die zeilenförmige Abtastung mit dem Spitzenzähler gewählt, weil das mit geringen Mitteln möglich ist. Diese Methode läßt eine große Empfindlichkeit, aber nur ein geringes Auflösungsvermögen erreichen. Bei einer elektronenoptischen Abbildung der bestrahlten Fläche wäre das Auflösungsvermögen besser, die Empfindlichkeit ohne zusätzliche Verstärkung geringer.

Die Apparatur.

Für diese Versuche wurde der gleiche Spitzenzähler mit Luftfüllung benutzt, der in Fig. 1 in [2] gezeigt ist. Vor der kleinen Blende des

Mundstücks (Durchmesser 0,5 oder 1,0 mm) wurde durch einen kleinen sich automatisch umschaltenden Motor die „Photoplatte“, beispielsweise eine Gipsplatte, hin und her bewegt. Durch eine von einem zweiten Motor bewegte Schraube wurde die Platte in der dazu senkrechten Richtung vorgeschoben, so daß eine zeilenförmige Abtastung erfolgte. Starr mit der „Photoplatte“ wurde ein photographisches Papier von gleicher Größe vor einer zweiten Blende bewegt, hinter der bei jedem Ausschlag

des Spitzenzählers eine kleine Glühlampe aufleuchtete. Bei dieser Einrichtung ist mit einem sehr einfachen Verstärker auszukommen, aber sie erlaubt nur Schwarz-Weiß-

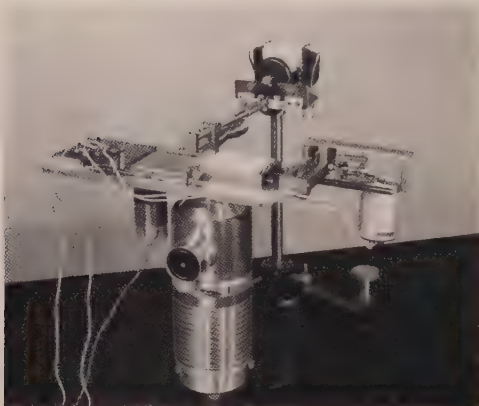


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. Spitzenzähler mit eingebauter Lichtquelle und Mundstück zum zeilenförmigen Abtasten einer bestrahlten Fläche und zum Übertragen des Bildes auf eine photographische Schicht mit einer Glühlampe.

Fig. 2. Bild eines Zahnrades aufgenommen mit einer Gipsplatte. Daten bei der Röntgenbestrahlung: Ungefilterte Cu-Strahlung, Scheitelspannung 32 kV, Röhrenstrom 20 mA, Abstand 50 cm, Belichtungszeit 3 sec. Beim Abtasten: Blendenöffnungen im Spitzenzähler und vor der Glühlampe 0,5 mm, bestrahlt mit 12 V-35 W-Lampe, betrieben mit 13,2 V und 2,5 Amp.

Abbildungen, keine Grautöne. Andere Steuerungsvorgänge sind möglich. In der Fig. 1 ist der Spitzenzähler mit der Bewegungseinrichtung wiedergegeben.

Beispiele für das Photographieren mit dem Spitzenzähler.

Die ersten Versuche wurden mit Gipsplatten der Größe $40 \times 50 \text{ mm}^2$ vorgenommen, denen durch eine Temperung bei 940°C das Maximum der Empfindlichkeit gegeben war (näheres in [2]). Durch eine Röntgenbestrahlung wurde ein Zahnrad auf diese Platte abgebildet. Die Abtastung ergab das in Fig. 2 wiedergegebene Bild. Die in der Unterschrift angegebenen Daten bei der Röntgenbestrahlung zeigen, daß schon bei diesen ersten Versuchen eine Empfindlichkeit erreicht ist, die mit der einer photographischen Schicht vergleichbar ist. Eine weitere Steigerung ist möglich, zunächst durch Vergrößerung der Intensität des bei der Abtastung eingestrahltten Lichtes. Diese kann soweit getrieben werden, bis eine vollständige Löschung des latenten Bildes eingetreten ist. Bei

der vorliegenden Abtastung war das bei weitem noch nicht erreicht. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit ist durch die Wahl anderer Substanzen und anderer Wellenlängen bei der Röntgenbestrahlung zu erwarten.

Weitere Versuche, mit dem Spitzenzähler zu photographieren, wurden mit Aluminiumplatten vorgenommen, die durch Tempern bei 500°C mit einer Oxydschicht überzogen waren. Es wurde ein Bild erreicht, das ähnlich dem in Fig. 3 wiedergegebenen ist. Dabei genügt für die Erzeugung des latenten Bildes eine Bestrahlung mit einer Quarz-Quecksilberlampe. Versuche mit Aluminium-Hydroxyd und -Oxyd haben



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. Bild eines durchlochten Bleiblechs aufgenommen mit rotem Ziegelstein. Daten bei der Röntgenbestrahlung wie für Fig. 2, nur Belichtungszeit 1 min. Beim Abtasten: Blendenöffnungen 1 mm, 12 V-35 W-Lampe betrieben mit 15 V und 2,7 Amp.

Fig. 4. Bild einer Schablone aufgenommen mit kochsalzgetränktem Papier. Ganze Fläche bestrahlt mit Cu-Strahlung, Scheitelspannung 32 kV, Röhrenstrom 20 mA, Abstand 35 cm, Belichtungszeit 1,5 min. Danach durch die Schablone fünfmal Wendel einer 60 W-Lampe abgebildet; Belichtungszeiten: 0,5, 1, 2, 3 und 5 min. Beim Abtasten: Blendenöffnungen 1 mm, 12 V-35 W-Lampe betrieben mit 8,6 V und 1,9 Amp.

gezeigt, daß in der Reihe: Hydrargillit — Böhmit — γ -Aluminiumoxyd — α -Aluminiumoxyd das α -Aluminiumoxyd besonders empfindlich gegenüber einer UV-Bestrahlung ist. Um anzudeuten, daß man mit sehr vielen, vielleicht sogar mit allen nichtmetallischen Kristallen in dieser Weise photographieren kann, ist in der Fig. 3 ein Bild wiedergegeben, das durch eine Röntgenbestrahlung auf einem gewöhnlichen roten Ziegelstein hervorgerufen ist.

Photographieren mit sichtbarem und ultrarotem Licht.

Um mit der gleichen Methode auch mit sichtbarem und ultrarotem Licht photographieren zu können, wurde nicht die Hervorrufung der angeregten Zustände für die Erzeugung des latenten Bildes herangezogen, sondern ihre Löschung, nachdem sie vorher durch eine Röntgenbestrahlung der ganzen Fläche hervorgerufen waren. Der entsprechende Vorgang ist schon bei der Lumineszenz bekannt. Diese Versuche wurden mit einer Papierplatte vorgenommen, die mit einer Kochsalzlösung getränkt und dann getrocknet war. In Fig. 4 ist das Bild wiedergegeben, das die Abtastung im Spitzenzähler ergab, nachdem die Platte mit

Röntgenstrahlen bestrahlt und an fünf verschiedenen Stellen verschieden lange dem Licht einer Glühlampe ausgesetzt war. Die Löschung der angeregten Zustände verlangt aber soviel Licht, daß beim Kochsalz eine sehr geringe Empfindlichkeit im sichtbaren und besonders im ultraroten Gebiet vorliegt.

Schlußbemerkung.

Die Frage ist naheliegend, ob bei der normalen Photographie mit Silbersalzen und anderen Substanzen die gleichen angeregten Zustände ausgenutzt werden wie bei der Photographie mit Exo- und Photoelektronen. Verschiedene Umstände sprechen dafür, z. B. der HERSCHEL-Effekt, bei dem durch rotes und gelbes Licht die Wirkung des kurzwelligen aufgehoben wird [3], oder die Verschiebung der wirksamen Wellenlänge ins ultrarote Gebiet bei der Photographie mit Bromsilberplatten durch eine vorangegangene Bestrahlung mit Röntgenstrahlen [4]. Eine nach Art der alten Daguerreotypplatten oberflächlich durch Räuchern mit Jod in Silberjodid übergeführte Silberplatte zeigte aber an den belichteten Stellen weder eine Emission von Exoelektronen noch eine Verschiebung der Austrittsarbeit im sichtbaren Gebiet. Trotzdem dürfte es wahrscheinlich sein, daß die Emission von Exoelektronen, die Verschiebung der Austrittsarbeit, die Lumineszenz, die Verfärbung, die Änderung der Leitfähigkeit, die Vergrößerung des Adsorptionsvermögens und die Änderungen im chemischen Verhalten primär durch die gleichen Änderungen im Kristall bei der Bestrahlung verursacht sind. Die Veränderung der Lichtempfindlichkeit durch eine Radiumbestrahlung wurde schon von ELSTER und GEITEL an Kaliumsulfat festgestellt [5].

Literatur.

[1] KRAMER, J.: Z. Physik **129**, 34 (1951). — [2] KRAMER, J.: Z. Physik **133**, 629 (1952). — [3] EDER, J. M.: Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. 1, Teil 3, S. 249, 290, 305, 306. Halle a. S. 1912. — [4] EDER, J. M.: Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. 1, Teil 3, S. 273. Halle a. S. 1912. — [5] REMY, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 3. Aufl., Bd. 2, S. 557. Leipzig 1942.

Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

Der prozentuale Polarisationsanteil der Fluoreszenz organischer Einkristalle.

Von

S. C. GANGULY und N. K. CHOUDHURY.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. Januar 1953.)

In dieser Arbeit werden die Meßergebnisse des wahren Polarisationsanteils der Molekülfluoreszenz einiger organischer Einkristalle sowie die Verteilung des polarisierten Lichtes auf bestimmte Kristallrichtungen mitgeteilt. Die von anderen Autoren benutzte bekannte CORNUSCHE Methode kann nicht zur Bestimmung der Molekülfluoreszenz eines Kristalles benutzt werden, weil 1. im Kristall das Fluoreszenzlicht in polarisierte Komponenten aufspaltet, 2. die Vorzugsrichtungen der Schwingungen oder elektrischen Übergänge eines Moleküls festliegen und anfangs bekannt sein sollten.

In den ausgezeichneten Arbeiten von PERRIN¹, PRINGSHEIM², VAVILOV³ und anderen⁴ ist der prozentuale Polarisationsanteil der Fluoreszenz von gelösten Farbstoffen recht eingehend untersucht worden. Jedoch scheint, soweit die verfügbare Literatur dies erkennen läßt, sehr wenig über den prozentualen Polarisationsanteil der Molekülfluoreszenz in Kristallen gearbeitet worden sein⁵.

In den früheren Arbeiten, in denen der prozentuale Polarisationsanteil gemessen wurde, wurde stets die CORNUSCHE Methode benutzt und der Ausdruck $p = \frac{\zeta_{\parallel} - \zeta_{\perp}}{\zeta_{\parallel} + \zeta_{\perp}}$ angegeben. Dabei ist p der prozentuale Polarisationsanteil, ζ_{\parallel} Intensität in Richtung des elektrischen Vektors der Strahlungsquelle, ζ_{\perp} Intensität in der zu ζ_{\parallel} senkrechten Richtung. p läßt sich aber auch aus $p = \cos(2w)$ bestimmen. w ist der Winkel um den das auf Auslöschung einer Komponente eingestellte Nicol (Analytator) gedreht werden muß, bis beide durch ein entsprechend angeordnetes doppelbrechendes Doppelbildprisma erzeugten Bilder der zueinander senkrechten Komponenten gleiche Intensität besitzen.

Die vorstehenden Ausdrücke für p lassen sich nur anwenden, wenn es sinnvoll ist, sich auf den elektrischen Vektor des erregenden Lichtes

¹ PERRIN, F.: Fluorescence. Paris: Herman 1931. — Acta phys. polon. **5**, 535 (1936). — Ann. Phys. **12**, 169 (1929). — C. R. Acad. Sci., Paris **180**, 581 (1925).

² PRINGSHEIM: Z. Physik **10**, 176 (1922).

³ VAVILOV, S. J.: Z. Physik **50**, 53 (1928); **53**, 665 (1929).

⁴ MITRA, S. M.: Ind. J. Phys. **13**, 349 (1939). — SCHMIDT: Phys. Z. **23**, 233 (1922).

⁵ PRINGSHEIM, P.: Fluorescence and Phosphorescence, S. 384. 1949.

zu beziehen. Im Fall der Fluoreszenz in Kristallen haben wir¹ jedoch gezeigt, daß unabhängig vom Vektor des einfallenden Lichtes die Oszillatoren eine einheitliche für die Substanz charakteristische Richtung besitzen und demzufolge auch der Vektor des Fluoreszenzlichtes in einer festen Richtung liegt. Weiter wird auf Grund der Kristallverhältnisse das ausgesandte Licht in zueinander polarisierte Komponenten aufgespalten, die eine in Richtung der Symmetrieachse die andere senkrecht dazu. Eine Messung des aus dem Kristall kommenden Lichtes wird uns unter diesen Umständen nicht den prozentualen Polarisationsanteil des von den Molekülen emittierten Fluoreszenzlichtes direkt liefern können. Eine direkte Aussage über die Anisotropie der Moleküle selbst werden wir so ebenfalls kaum erhalten. Um nun den prozentualen

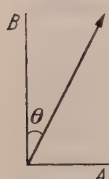


Fig. 1.

Polarisationsanteil der Molekülfluoreszenz bestimmen zu können, haben wir den obigen Ausdruck für p etwas zu modifizieren (Fig. 1).

Es sei a die Amplitude des elektrischen Vektors der Fluoreszenzstrahlung. Der Winkel zwischen OB und dem elektrischen Vektor sei θ . OA und OB sind zwei Hauptschwingungsrichtungen des Kristalles. Weiter nehmen wir nur eine partielle Polarisation der Fluoreszenzstrahlung an. Die Amplitude des unpolarisierten Anteiles sei b . Sie besitzt natürlich längs OA und OB den gleichen Betrag. Wir haben dann

$$\zeta_{OB} = a^2 \cos^2 \theta + b^2$$

$$\zeta_{OA} = a^2 \sin^2 \theta + b^2.$$

Die scheinbare Polarisation p^*

$$p^* = \frac{\zeta_{OB} - \zeta_{OA}}{\zeta_{OB} + \zeta_{OA}} = \frac{a^2 \cos^2 \theta - a^2 \sin^2 \theta}{a^2 \cos^2 \theta + a^2 \sin^2 \theta + 2b^2} = p \cdot \cos(2\theta).$$

Mit $p = \frac{a^2}{a^2 + 2b^2}$ dem wahren Anteil der Polarisation. Somit

$$p = \frac{\zeta_{OB} - \zeta_{OA}}{\zeta_{OB} + \zeta_{OA}} \cdot \frac{1}{\cos(2\theta)} = \frac{\cos(2\theta)}{\cos(2\theta)}. \quad (1)$$

Wenn $\cos(2\theta)$ bekannt ist (z.B. aus Röntgenuntersuchungen) und $\cos(2\theta)$ aus Intensitätsmessungen der Spektren (oder aus dem durch Drehen des Analysators erzeugten Intensitätsabgleich) ermittelt wird, läßt sich der wahre Anteil der prozentualen Polarisation bestimmen.

Experimentelles.

Folgende ebene aromatische Kohlenwasserstoffe wurden von uns bei Zimmertemperatur als Einkristalle auf die Polarisation der Fluoreszenz untersucht: 1. Anthrazen, 2. Phenanthren, 3. Chrysen, 4. Pyren, 5. Benzil.

¹ GANGULY, S. C., u. N. K. CHOUDHURY: J. Chem. Phys. **19**, 617 (1951).

1. Anthrazen. Der Kristall gehört zum monoklinen Kristallsystem Raumgruppe $C_{2h}^5 - P 2_1/c$. Die Elementarzelle hat die Kantenlängen (in Å) $a = 8,58$, $b = 6,02$, $c = 11,18$; $\beta = 125^\circ$. Sie enthält zwei Moleküle $C_{14}H_{10}$ in der Elementarzelle. Das Molekül ist eben. Die Absorptionsbande des Anthrazenkristalles beginnt bei 400 m μ und erstreckt sich ins Ultraviolett. Die Fluoreszenzbanden liegen bei 403, 422, 438, 445 m μ .

2. Phenanthren. Der Kristall ist monoklin und gehört zur Raumgruppe $C_2^2 - P 2_1$. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle. Ihre Kantenlängen sind $a = 8,57$, $b = 6,11$, $c = 9,47$ Å; $\beta = 82,30^\circ$. Der Phenanthrenkristall absorbiert ab 3900 Å. Die Fluoreszenzbanden liegen zwischen 3900 und 4900 Å.

3. Chrysen. Der Kristall ist monoklin Raumgruppe $C_{2h}^6 - C 2/c$ oder $C_s^4 - Cc$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle $C_{15}H_{10}$. Ihre Kantenlängen sind $a = 8,34$, $b = 6,18$, $c = 25$ Å; $\beta = 115,8^\circ$. Das Molekül ist eben. Die Absorption des Chrysenkristalles beginnt bei 4000 Å. Die Fluoreszenzstrahlung liegt zwischen 4200 und 4500 Å.

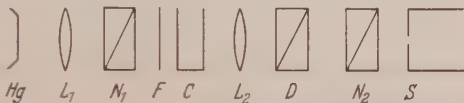


Fig. 2. Hg Quecksilber-Bogenlampe; L_1 , L_2 Linse; N_1 , N_2 Nicol; F Filter; D Doppelbild-Prisma; S Schlitz des Spektrographen; C Substanz.

4. Pyren. Der Kristall gehört ebenfalls zum monoklinen Kristallsystem Raumgruppe $C_{2h}^5 - P 2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle $C_{16}H_{10}$. Ihre Kantenlängen sind $a = 13,60$, $b = 9,24$, $c = 8,37$ Å; $\beta = 100,2^\circ$. Das ebene Molekül besteht aus vier Benzolringen. Die Absorption des Pyrenkristalles beginnt bei 4000 Å. Die Fluoreszenzstrahlung liegt zwischen 4000 und 5000 Å.

5. Benzil. Der Kristall gehört zur trigonal-trapezoedrischen Symmetrieklasse. Er besitzt ein hexagonales Gitter. Die Elementarzelle enthält drei schraubenförmig angeordnete Moleküle. Die Raumgruppe ist D_3^4 oder (D_3^6) . Die Kantenlängen der Elementarzelle sind $a = 8,42$, $c = 13,75$ Å. Die Absorption des Benzilkristalles beginnt bei 4900 Å und erstreckt sich von dort ins Ultraviolett. Die Fluoreszenzstrahlung liegt zwischen 4900 und 5700 Å.

Fig. 2 ist eine Skizze der experimentellen Anordnung. Das von einer Hg-Lampe kommende Licht wird durch eine konvexe Linse auf eine quadratische Öffnung fokussiert. Hinter dieser befindet sich der Kristall mit seiner Oberfläche senkrecht zur Bündelachse. Zwischen der Hg-Bogenlampe und der Öffnung befindet sich weiter ein Filter zur Isolation der Erregungsstrahlung und ein Nicol zur Polarisation der Strahlung. Der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes liegt stets senkrecht. Das vom Kristall kommende Fluoreszenzlicht wird durch ein doppelbrechendes Doppelbildprisma geleitet. Das Prisma ist so angeordnet, daß im oberen Bild der elektrische Vektor vertikal im unteren

horizontal schwingt. Ein zweites Nicol folgt dann vor dem Schlitz des Spektrographen (Hilger, übliche Größe). Durch Drehen des Analysators von einer Auslöschrichtung auf die Richtung, in der beide Bilder gleiche Intensität besitzen, läßt sich der Winkel w bestimmen.

Die Kristalle von Anthrazen, Phenanthren, Chrysen und Pyren werden so angeordnet, daß ihre b -Achsen vertikal sind und das Licht senkrecht auf die c -Fläche fällt. Beim Benzilkristall ist die c -Achse vertikal und das Licht fällt senkrecht auf die $(10\bar{1}0)$ -Fläche. Da wir gefunden haben, daß alle Fluoreszenzbanden gleich polarisiert sind, und sie auch alle im sichtbaren Gebiet liegen, kann man für die Untersuchungen den Spektrographen entbehren. Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen werden unten für Zimmertemperatur mitgeteilt. Da die Richtung der Oszillatoren bekannt ist¹, läßt sich mittels Gl. (1) der gesamte prozentuale Anteil der Fluoreszenz berechnen.

Tabelle 1. *Polarisation der Molekülfluoreszenz.*

Substanz	2θ	$2w$	Betrag der Polarisation	Scheinbare Polarisation auf b bezogen	Scheinbare Polarisation auf a bezogen
Anthrazen . . .	66	114	100 %	40 %	60 %
Phenanthren . .	67	113	100 %	39 %	61 %
Chrysen	59	121	100 %	51 %	49 %
Pyren	77	103	100 %	22 %	78 %

Im Falle des Benzils sind uns keine Röntgenuntersuchungen bezüglich θ bekannt. Schließen wir nun, die fluoreszierenden Moleküle der festen Kohlenwasserstoffe emittieren vollständig polarisiertes Licht, deren elektrischer Vektor in der Molekülebene liegt, können wir aus unseren Messungen die Orientierung des Moleküls im Kristall angeben². Für Benzil erhalten wir dann — wenn dieser Schluß erlaubt ist — bei einem gemessenen Winkel $2w=60^\circ$ für die scheinbare Polarisation längs c 50% und längs a 50%. Für θ dem Winkel zwischen der Molekülebene und der c -Achse in der $(10\bar{1}0)$ -Fläche ergibt sich damit $\theta=60^\circ$.

Zusammenfassung.

Unabhängig von der Dicke eines Kristalles wird eine Fluoreszenzstrahlung in diesem Kristall in zwei Komponenten, eine mit dem elektrischen Vektor parallel der b -Achse, die andere parallel der a -Achse,

¹ ROBERTSON, J. M.: Proc. Roy. Soc. Lond. **140**, 79 (1935). — SINCLAIR, ROBERTSON u. MATHIESON: Acta Cryst. **3**, 251 (1950). — ROBERTSON, J. M.: J. Chem. Soc. **1947**. — IBALL u. ROBERTSON: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **140** (1934). — Nature, Lond. **132**, 750 (1933). — BASAK, B. S.: Ind. J. Phys. **24**, 309 (1950). — MARK, H., u. HENSTENBERG: Z. Kristallogr. **70**, 287 (1929).

² GANGULY, S. C., u. N. K. CHOUDHURY: J. Chem. Phys. **1953**.

aufgespalten. Liegt der elektrische Vektor der Strahlung jedoch parallel einer Achse, erfolgt dies natürlich nicht. Aus diesem Grund ist die gemessene prozentuale Polarisation nicht der prozentuale Anteil der Molekularpolarisation, sondern eine durch den Kristall beeinflusste Fluoreszenz. Wenn die Oszillatoren einen Winkel von 45° mit der a - und b -Achse einschließen, wird p^* Null. Bei der Wahl von $p^* \sim \frac{\zeta_{OB} - \zeta_{OA}}{\zeta_{OB} + \zeta_{OA}}$ finden wir, da die Oszillatoren stärker nach a hin geneigt sind, negative Werte für p^* .

Die CORNUSCHE Formel kann in unserem Fall nicht angewendet werden, da der elektrische Vektor des Fluoreszenzlichtes gegenüber den Hauptschwingungsrichtungen geneigt ist. Tritt dies nicht ein, geht die von uns angewandte Formel in die CORNUSCHE Formel über.

Das Ergebnis der von uns durchgeführten Fluoreszenzuntersuchungen an einigen festen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen zeigt eine vollständige Polarisation der Molekülfluoreszenz. Es ist möglich, bei Voraussetzung dieses Ergebnisses, aus der Molekülfluoreszenz die Orientierung der Moleküle in Kristallen zu bestimmen.

Herrn Prof. P. K. BOSE, Bangabasi College, danken wir für die gewährte Förderung, der Regierung von West-Bengal für die Unterstützung und für Forschungsbeihilfen, durch welche erst genaue Messungen ermöglicht wurden.

Bangabasi, College Research Laboratory.

Übersetzt von Dipl.-Phys. HANS SCHULZE, Göttingen.

Die Beziehung der Quantentheorie zu den Theorien der Gravitation und des Elektromagnetismus und eine Anwendung auf die Theorie des Elektrons.

Von

H. T. FLINT und E. MARJORIE WILLIAMSON.

(Eingegangen am 6. März 1953.)

Mittels einer Geometrie, in der das Linienelement durch eine Matrix dargestellt wird, und der Annahme einer Methode ähnlich der von WEYL wird gezeigt, daß Gleichungen von der Gestalt der DIRACschen Gleichung sich als Eichgleichungen auffassen lassen können. Ihre Rolle in der Theorie ist vergleichbar mit dem Gravitationsgesetz in der Relativitätstheorie. Diese Theorie wird mit der Feldtheorie von KALUZA zusammengefaßt. Dabei ergibt sich eine Beziehung zwischen den

Gebieten der Gravitation, des Elektromagnetismus und der Quantentheorie. Durch diese Vereinigung von Geometrie und Metrik läßt sich für das Gebiet der mikroskopischen Physik eine Theorie des Elektrons erwarten.

Durch die Anwendung der metrischen Theorie von WEYL [1], in der im allgemeinen ein Vektor bei einer Parallelverschiebung eine Längenänderung erleidet, wurde es ermöglicht, die DIRACsche Gleichung herzuleiten und zu zeigen, daß sie der Ausdruck für ein Eichgesetz ist. Dies Ergebnis läßt die Zusammenfassung von gravitations-elektromagnetischen und quantenhaften Erscheinungen zu einer Theorie erwarten.

Die Grundlage der Zusammenfassung bildet die Benutzung der RIEMANNschen Geometrie in fünf Dimensionen gemäß den Arbeiten von T. KALUZA [2] und O. KLEIN [3]. Mittels dieser Geometrie lassen sich die Gebiete der Gravitation und des Elektromagnetismus zusammenfassen. Wenn man nun noch zeigt, daß sich die Quantenerscheinungen damit ebenfalls erfassen lassen, hat man eine einheitliche Theorie der drei Gebiete erhalten.

Bei Anwendungen auf physikalische Probleme erscheint die fünfte Koordinate x^5 in einfacher Weise. Wenn sie in irgendeiner Funktion auftritt, erfolgt dies als Faktor $\exp(2\pi i/l_0)$. Dabei ist l_0 eine fundamentale Länge. Im übrigen sind die Funktionen unabhängig von x^5 . Der Abhängigkeit von x^5 entspricht die Zeitabhängigkeit bei manchen Problemen, insbesondere in der Theorie elektrischer Schaltungen, wo diese Veränderliche in Gestalt des die Frequenz kennzeichnenden Faktors $\exp(2\pi i \nu t)$ auftritt.

Die WEYLsche Theorie war dazu bestimmt, durch die Verbindung mit einer vierdimensionalen Metrik Gravitation und Elektromagnetismus

zusammenzufassen. Ein Eichfaktor wurde eingeführt und es wurde angenommen, die Messung eines Vektors A mit den Komponenten (A_m) oder (A^m) ist durch die Beziehung

$$A^2 = \lambda^2 A_m A^m$$

festgelegt. Die durch $l^2 = A_m A^m$ gegebene Länge l erleidet im allgemeinen eine Längenänderung bei einer durch $dA_m = \Gamma_{mn}^l A_l dx^n$ definierten Parallelverschiebung. Die Γ sind bestimmte Koeffizienten. l, m, n können die Werte 1, 2, 3, 4 annehmen.

WEYLS Vorschlag war, daß bei einer derartigen Änderung

$$\frac{dl}{l} = -\Phi_n dx^n \quad (1)$$

ist. Φ_n sind dabei die Komponenten des elektromagnetischen Potentials. Damit wurde ausgedrückt, daß die elektromagnetischen Erscheinungen sich als Ausdrücke einer Metrik auffassen lassen, ebenso wie die Gravitation der Ausdruck einer Geometrie ist. Die Vereinigung von Geometrie und Metrik ist somit die Zusammenfassung von Gravitation und Elektromagnetismus.

Es ist schwierig diese Theorie auf die physikalische Welt zu beziehen. Der Versuch diese Änderungen mit in der Physik auftretenden Verschiebungen zu verknüpfen, führt zu Schwierigkeiten und es scheint zu sein, als ob der in der WEYLSchen Theorie auftretende Vorgang der Verschiebung nur ein idealer ist, der sich nicht auf das Verhalten von Maßstäben und Uhren in der physikalischen Welt beziehen läßt. — Es gibt jedoch eine andere Stelle in der Physik, wo sich die WEYLSche Idee anwenden läßt.

Die Wellenfunktion der Quantentheorie wird zur Bestimmung physikalischer Größen benutzt. Sie wird dabei zur Berechnung der Erwartungswerte dieser Größen, die in dieser Theorie durch Funktionen oder Operatoren dargestellt werden, verwendet. Die vorliegende Betrachtung geht davon aus, daß die Funktion in einer metrischen Theorie als Eichfaktor analog dem λ der WEYLSchen Theorie erscheint. Diese Annahme ist der Ausgangspunkt für die Aufstellung eines metrischen Systems, mittels dessen sich die Quantentheorie mit der Gravitation und der Elektrodynamik vereinen lassen soll.

Das der Geometrie des Kontinuums entsprechende Linienelement $d\sigma$ wird durch

$$d\sigma^2 = \gamma_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \quad (2)$$

definiert. Die Koeffizienten $\gamma_{\mu\nu}$ hängen von den Gravitations- und elektromagnetischen Feldern ab. Die Summation über die μ und ν erfolgt von 1 bis 5.

Die nachstehenden Gleichungen geben an, wie die γ von den Gravitations- und elektrischen Größen abhängen.

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{mn} &= g_{mn} + \gamma_{55} \alpha^2 \Phi_m \Phi_n, & \gamma_{m5} &= \gamma_{55} \alpha \Phi_m, \\ \gamma^{mn} &= g^{mn} & \gamma^{m5} &= -\alpha \Phi^m, & \gamma^{55} &= (1/\gamma_{55}) + \alpha^2 \Phi_m \Phi^m. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

α ist eine Konstante. Für den vorliegenden Fall genügt es $\gamma_{55} = 1$ zu setzen.

Weiter werden fünf vierreihige Matrizen (γ_μ) eingeführt. Sie sollen den nachstehenden Gleichungen genügen:

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2\gamma_{\mu\nu}. \quad (4)$$

Die Matrizen (γ_μ) sind mit den Matrizen (γ^μ) mittels der Gleichungen

$$\gamma_\mu = \gamma_{\mu\nu} \gamma^\nu, \quad \gamma^\mu = \gamma^{\mu\nu} \gamma_\nu \quad (5)$$

verbunden. Daraus folgt

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2\gamma^{\mu\nu}. \quad (6)$$

In der Matrixgeometrie wird das Linienelement durch

$$d\sigma = \gamma_\mu dx^\mu \quad (7)$$

dargestellt [4]. Aus diesem läßt sich mittels (4) und (5) der übliche Ausdruck (2) für das Linienelement herleiten.

Ebenso läßt sich eine Matrix A einem Vektor mit den Komponenten (A^μ) oder (A_μ) zuordnen.

$$A = \gamma^\mu A_\mu = \gamma_\mu A^\mu. \quad (8)$$

Dies ist ein Operator. Der Wert von A wird durch den Ausdruck $\Theta A \psi$ definiert. Dabei ist ψ die DIRACsche Wellenfunktion und Θ ein mit ψ in Zusammenhang stehender Faktor. Seine Gestalt wird durch ein Invarianzprinzip in der weiteren Diskussion bestimmt.

Die Anwendung des WEYLSchen Prinzips erfolgt, indem wir eine durch

$$dA_\mu = \Delta_{\mu\nu}^\lambda A_\lambda dx^\nu$$

definierte Parallelverschiebung durchführen und die dabei auftretende Änderung des Wertes von A betrachten. Die $\Delta_{\mu\nu}^\lambda$ werden später mit den CHRISTOFFELschen Symbolen des fünfdimensionalen Kontinuums identifiziert.

Bei der Durchführung der Verschiebung ändert sich die Größe $L = \Theta \gamma^\mu A_\mu \psi$ wie folgt

$$\begin{aligned} dL &= \frac{\partial \Theta}{\partial x^\nu} dx^\nu \gamma^\mu A_\mu \psi + \Theta \frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\nu} dx^\nu A_\mu \psi + \Theta \gamma^\mu \Delta_{\mu\nu}^\lambda A_\lambda dx^\nu \psi + \Theta \gamma^\mu A_\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} dx^\nu \\ &= \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x^\nu} \gamma^\mu \psi + \Theta \frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\nu} \psi + \Theta \gamma^\lambda \psi \Delta_{\lambda\nu}^\mu + \Theta \gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} \right) A_\mu dx^\nu. \end{aligned}$$

Die Analogie mit der WEYLSchen Annahme [s. (1)] bezüglich der Längenänderung dL legt folgende Schreibweise nahe

$$dL = \Theta R_\nu \gamma^\mu A_\mu \psi dx^\nu.$$

R_ν ist dabei ein Operator, der den Φ_n entspricht.

Da das Ergebnis der Verschiebung für alle Vektoren und Verschiebungen gelten soll, ergibt sich

$$\frac{\partial \Theta}{\partial x^\nu} \gamma^\mu \psi + \Theta \gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} + \Theta \left(\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\nu} + A_{\lambda\nu}^\mu \gamma^\lambda \right) \psi = \Theta R_\nu \gamma^\mu \psi \quad (9)$$

mit der Abkürzung

$$\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\nu} + A_{\lambda\nu}^\mu \gamma^\lambda = K_\nu^\mu. \quad (10)$$

Die durch K_ν^μ bezeichnete Größe besitzt dabei eine grundlegende Bedeutung. Eine Bedingung für K_ν^μ führt zu einer Einschränkung der durch ψ zu erfüllenden Gleichung. Diese Bedingung führt zu einem Eichgesetz, welches bei einer physikalischen Anwendung den Charakter eines physikalischen Gesetzes annimmt.

Die einfachste mögliche Annahme ist, $K_\nu^\mu = 0$ zu setzen. Dies ist jedoch zu einschränkend und in einem einfachen aber wichtigen Fall bedeutet es $\psi = \text{const.}$ Damit wäre es jedoch unmöglich, die Idee der lageabhängigen Eichung durchzuführen und der Zweck der vorliegenden Untersuchung wäre zunichte gemacht.

Die vorliegende Situation ist ähnlich der in der Relativitätstheorie auftretenden. In jenem Fall wird die Einschränkung des RIEMANNschen CHRISTOFFELschen Tensors als Ausdruck für das Gravitationsgesetz aufgefaßt. Eine Nullsetzung dieses Tensors würde jedoch der Gravitationstheorie die geometrischen Grundlagen entziehen. Statt dessen wird dem reduzierten Tensor zweiter Stufe eine Bedingung auferlegt und das so angenommene Gesetz ist dann

$$G_{mn} = \lambda g_{mn}.$$

Entsprechend wählen wir nun in unserem Fall die Bedingung

$$K_\mu^\mu = 0. \quad (11)$$

Dies gibt für ψ die folgende Gleichung

$$\frac{\partial \Theta}{\partial x^\mu} \gamma^\mu \psi + \Theta \gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} = \Theta R_\mu \gamma^\mu \psi. \quad (12)$$

Der Ausdruck $\gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu}$ ist dabei bemerkenswert; denn in Abwesenheit eines Gravitationsfeldes, eingedenk daß wir fünf Koordinaten haben, stellt $\gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} = 0$ die DIRACsche Gleichung dar.

Wir nehmen nun an, $\frac{\partial \Theta}{\partial x^\mu} \gamma^\mu \psi$ ist komplex konjugiert zu $\Theta \gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu}$. Beide Seiten von Gl. (12) sind dann reell und die rechte Seite der Gleichung läßt sich als $(\Theta H_\mu \gamma^\mu \psi + \psi^* \gamma^\mu H_\mu^+ \Theta^+)$ schreiben. Die nachstehenden Ausdrücke genügen dann unter dieser Voraussetzung (12)

$$\begin{aligned}\Theta \gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} &= \Theta H_\mu \gamma^\mu \psi \\ \frac{\partial \Theta}{\partial x^\mu} \gamma^\mu \psi &= \frac{\partial \psi^*}{\partial x^\mu} \gamma^\mu \Theta^+ = \psi^* \gamma^\mu H_\mu^+ \Theta^+.\end{aligned}$$

In Übereinstimmung mit diesen Beziehungen folgt für ψ die Gleichung

$$\gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} = H_\mu \gamma^\mu \psi. \quad (13)$$

Diese Gleichung, welche sich aus der Annahme $K_\mu^\mu = 0$ ergibt, kann als Eichgleichung aufgefaßt werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß diese Gleichung die Gestalt der Quantengleichung besitzt, obwohl sie mittels einer der Relativitätstheorie eigentümlichen Methode hergeleitet wurde.

Um Gl. (13) in die übliche in der Quantentheorie auftretende Form zu bringen, nehmen wir an, daß die Gravitation vernachlässigbar ist. In diesem Fall wird

$$g_{mn} = \delta_{mn} \quad \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n. \end{cases} \quad (14)$$

Die Matrizen γ^m und γ_5 vereinfachen sich dann und gehen in solche mit konstanten Koeffizienten über ($\pm 1, \pm i, 0$). In dieser Gestalt bezeichnen wir sie mit β^m oder β_m und β_\bullet . Auf Grund der Beziehungen (3) ergibt sich dann für den Fall des vernachlässigbaren Gravitationsfeldes

$$\left. \begin{aligned}\gamma^m &= \beta^m = \beta_m, & \gamma_5 &= \beta_\bullet, \\ \gamma_m &= \beta_m + \alpha \Phi_m \beta_\bullet, & \gamma^5 &= \beta_\bullet - \alpha \Phi_m \beta_m.\end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Der einfachste Fall, der sich nun betrachten läßt, ist, daß bei einer Parallelverschiebung eines Matrixvektors keine Längenänderung auftritt ($H_\mu = 0$). Gl. (13) geht dann in

$$\beta_m \frac{\partial \psi}{\partial x^m} + (\beta_\bullet - \alpha \Phi_m \beta_m) \frac{\partial \psi}{\partial x^5} = 0$$

unter Berücksichtigung von (15) über. Eingendenk der Annahme bezüglich der Koordinate x^5 erhalten wir weiter

$$\beta_m \left(\frac{\partial}{\partial x^m} - \frac{2\pi i \alpha}{l_0} \Phi_m \right) + \frac{2\pi i}{l_0} \beta_\bullet \psi = 0, \quad (16)$$

Um diese Gleichung mit der DIRACschen Gleichung für das Elektron zu identifizieren, haben wir

$$l_0 = \frac{h}{m_0 c}, \quad \frac{\alpha}{l_0} = \frac{e}{h c},$$

$$\alpha_k = -i \beta_4 \beta_k, \quad (k = 1, 2, 3), \quad \beta = -i \beta_4 \beta.$$

zu setzen. Die PLANCKsche Konstante erscheint dabei durch x^5 , welches in der Gestalt $\exp(2\pi i m_0 c x^5/h)$ auftritt. KALUZAS Konstante α ergibt sich als $\alpha = e/m_0 c^2$. Dieser α -Wert ist gleich dem von J. W. FISHER hergeleiteten [5]. FISHER benutzte dabei die Vorstellung, daß der Weg des Elektrons im KALUZASchen Kontinuum eine geodätische Nulllinie sein müsse.

Wir betrachten nun die von K^μ_ν angenommenen Werte, wenn die Koeffizienten Δ^μ_ν CHRISTOFFELSche Symbole sind und damit also ein RIEMANNScher Raum vorliegt.

In diesem Fall wird die Identität

$$\frac{\partial \gamma^{\mu\nu}}{\partial x^\lambda} + \Delta^\mu_{\alpha\lambda} \gamma^{\alpha\nu} + \Delta^\nu_{\alpha\lambda} \gamma^{\mu\alpha} = 0 \quad (17)$$

erfüllt. Im Zusammenhang mit den Beziehungen (6) für die Matrizen (γ^μ) ergibt sich für K^μ_ν die Gestalt

$$K^\mu_\nu = \Delta_\nu \gamma^\mu - \gamma^\mu \Delta_\nu. \quad (18)$$

Die Δ_ν sind dabei bestimmte Matrizen [6].

Es gibt für die Δ_ν Werte, die Gl. (10) zur Identität machen. Eine allgemeine Lösung für den Fall eines elektromagnetischen und Gravitationsfeldes wurden von H. W. HASKEY [7] angegeben. Hier wollen wir uns auf den einfacheren aber praktisch wichtigen Fall des Fehlens eines Gravitationsfeldes beschränken, bei dem die Matrizen [8]

$$\left. \begin{aligned} \Delta_n &= \frac{1}{4} \alpha B_{ln} \beta_l \beta_4 + \frac{1}{8} \alpha^2 \Phi_n B_{lp} \beta_l \beta_p \\ \Delta_5 &= \frac{1}{8} \alpha B_{lp} \beta_l \beta_p \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

sind. Mit

$$B_{lp} = \frac{\partial \Phi_p}{\partial x^l} - \frac{\partial \Phi_l}{\partial x^p}.$$

Diese Werte der Operatoren (Δ_μ) erfüllen die Beziehung (10) und machen sie zur Identität.

Die Matrizen sind dabei insofern unbestimmt, als man eine mit den Matrizen (γ^μ) vertauschbare Größe hinzufügen kann, ohne das erhaltene Ergebnis zu beeinflussen. Gl. (10) geht nun über in

$$\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\nu} + \Delta^\mu_{\lambda\nu} \gamma^\lambda = \Delta_\nu \gamma^\mu - \gamma^\mu \Delta_\nu. \quad (20)$$

Das vierdimensionale Gegenstück dieser Beziehung wurde von SCHRÖDINGER [9] unter einem anderen Gesichtspunkt in seiner Theorie des Elektrons in einem Gravitationsfeld eingeführt. In seinem Fall hatte der Operator Γ_m die Eigenschaft, daß seine Spur $\sum_n (\Gamma_m)_{nn}$ ein Vielfaches der Komponente des elektromagnetischen Potentials Φ_m war.

Die Unbestimmtheit in den Δ_μ würde in unserem Falle das Hinzufügen von Φ_μ in den Diagonalelementen erlauben und die Spur von Δ_μ wäre dann ein Vielfaches der Φ_μ . Die Operatoren Δ_μ spielen in der Matrixgeometrie eine ähnliche Rolle wie die $\Delta_{\lambda\nu}^\mu$ in der gewöhnlichen Geometrie und die Invarianzprinzipien beherrschen die Operation beider. So läßt sich dann Gl. (21) als Definition der Parallelverschiebung $d\gamma^\mu$ des Operators γ^μ auffassen. Die Parallelverschiebung von ψ ist [8], [9]

$$d\psi = \Delta_\mu \psi dx^\mu. \quad (21)$$

In diesem Fall sollte man erwarten, daß die Grundgleichung für ψ die Gestalt

$$\gamma^\mu \left(\frac{\partial}{\partial x^\mu} - \Delta_\mu \right) \psi = H_\mu \gamma^\mu \psi \quad (22)$$

an Stelle von (13) annimmt.

Die Operatoren gingen beim Übergang von Gl. (9) zu Gl. (12) wegen des Verschwindens von K_μ^μ verloren. Aus rein formalen Gründen werden wir für das Folgende $(\Delta_\mu \gamma^\mu - \gamma^\mu \Delta_\mu)$ beibehalten. In dem betrachteten Fall mit $H_\mu = 0$ nimmt die Grundgleichung die Gestalt

$$\gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} - \gamma^\mu \Delta_\mu \psi = 0 \quad (23)$$

an. Beschränken wir uns auf den üblichen Fall des verschwindenden Gravitationsfeldes, ergibt sich der zusätzlich auftretende Term als

$$(\hbar e / 8\pi m_0 c) \beta (\underline{\sigma} \underline{B} - i \underline{\alpha} \underline{E}) \psi. \quad (24)$$

Dabei ist $\underline{\sigma}$ die Spinmatrix. Terme dieser Art sind als mögliche Zusätze zur Wellengleichung betrachtet worden.

PAULI [10] hat dies diskutiert und ausgeführt, daß derartige Terme bei anderen Teilchen als das Elektron oder Positron notwendig werden können. Es ergibt sich dort jedoch kein zwingender Grund für den Term (24) und wir werden ihn auch hier nicht einführen. Wir wollen jedoch bemerken, daß ein derartiger Ausdruck sich auf der rechten Seite der Gl. (13) als Teil des Operators H_μ nötigenfalls einbauen läßt.

Wir können daher Gl. (13) als Grundgleichung der Theorie betrachten.

Es wurde bereits gezeigt, daß in Kernfeldtheorien ein spezieller Fall der Gl. (13) anwendbar ist [11]. Einen derartigen Fall finden wir in der YUKAWASchen Theorie der β -Radioaktivität mit einer einem Vektorfeld entsprechenden Form von H . Jedoch ist H_μ nicht auf spezielle

Felder beschränkt und kann daher den verschiedensten Feldtypen entsprechende Terme, die getrennt oder gemeinsam auftreten können, enthalten. Eine Betrachtung der Erfordernisse von Kernfeldtheorien weist auf die den H_μ für physikalische Anwendungen zu gebende Gestalt hin. Und zwar

$$H_\mu = a_1 F_\mu + a_2 \gamma^\lambda F_{\mu\lambda} + a_3 \gamma^\lambda \gamma^\nu F_{\mu\lambda\nu} + a_4 \gamma^\lambda \gamma^\nu \gamma^\rho F_{\mu\lambda\nu\rho}, \quad (25)$$

wobei die a_i konstante Koeffizienten darstellen. Um die Invarianzforderungen zu befriedigen, muß für $\gamma^\mu H_\mu$ gelten

$$\gamma^\mu H_\mu = a_1 \gamma^\mu f_\mu + a_2 \gamma_5 \gamma^\mu \gamma^\lambda f_{\mu\lambda} + a_3 \gamma^\mu \gamma^\lambda \gamma^\nu f_{\mu\lambda\nu} + a_4 \gamma_5 \gamma^\mu \gamma^\lambda \gamma^\nu \gamma^\rho f_{\mu\lambda\nu\rho}. \quad (26)$$

Dabei sind die Größen f als Komponenten von Vektoren und Tensoren verschiedener Stufen gewöhnliche Funktionen. Diese Größen werden mit den Komponenten der verschiedenen Feldarten, die in den Kerntheorien üblich geworden sind, identifiziert.

In dieser Form von $\gamma^\mu H_\mu$ besitzt Θ ohne Gravitation den Wert $\psi^* i \beta_4$. In diesem Fall braucht nicht zwischen β^m und β_m unterschieden zu werden. ψ^* ist zu ψ hermitisch konjugiert. Die Matrizen γ^μ und ihre Kombinationen, die den Komponenten f_μ und Tensorkomponenten zuzuordnen sind, stellen Größen dar, z.B. Polarisation, vermittels derer das durch die Wellenfunktion ψ dargestellte Teilchen mit dem Feld in Wechselwirkung tritt.

Das Elektron.

Die vorangehende Darstellung stellt eine allgemeine Theorie im weitesten Sinne dar, die die drei Gebiete der Physik zusammenfaßt.

Es gibt jedoch noch ein anderes in engerem Rahmen gestelltes Problem bezüglich der Vereinigung der physikalischen Theorien. Dies ist noch nicht zur allgemeinen Zufriedenheit gelöst worden. Es handelt sich dabei um das Problem des Elektrons, dessen Masse nicht durch das elektromagnetische Feld allein erklärt werden kann. Dieses ist stets ein Bruchteil von $m c^2$ (m = Masse des Elektrons). Man nimmt an, das ein Nicht-MAXWELLScher Anteil der Energie noch vorhanden ist.

EINSTEIN [13] schlug eine relativistische Theorie für die gesamte Energie vor. Dabei waren drei Viertel elektromagnetischen und ein Viertel gravimetrischen Ursprungs.

Im Rahmen unserer Untersuchung liegt nun die Frage nahe, ob mittels der metrischen Theorie eine Theorie des Elektrons möglich ist. Die dabei gestellte Frage ist, läßt sich um Einklang mit den hier vorgeschlagenen Annahmen über Geometrie und Metrik der Masse des Elektrons ein vernünftiger Wert zuordnen?

In der NEWTONschen Mechanik wird die Masse eines Teilchens durch das zweite Bewegungsgesetz definiert: Das Produkt aus Masse und Be-

schleunigung ist gleich der auf das Teilchen wirkenden Kraft

$$P = m b.$$

In der Quantenmechanik wird sie durch die DIRACsche Gleichung definiert [14]:

$$m_0 c \beta \psi = -\alpha^m u_m \psi \quad (27)$$

mit $u_m = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x^m} - \frac{e}{c} \Phi_m$. m_0 ist dabei die Ruhmasse.

Wird die Masse durch Gl. (27) definiert, so ergibt sich aus Gl. (13), daß die Terme auf der rechten Seite von (13) $\gamma^\mu H_\mu \psi$ einen Beitrag zu dieser liefern. Man kann daher annehmen, daß der Massenoperator $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x^5} = \mu_0 c$ die von der Feldenergie stammende Masse μ_0 liefert, während die Ausdrücke auf der rechten Seite von Gl. (27) den gesamten Betrag der Ruhmasse m_0 ausmachen. Dies erinnert an einen Vorschlag von L. DE BROGLIE [15], wonach Anteile der Elektronenmasse aus der Wechselwirkung mit Mesonenfeldern stammen können. Die Terme auf der rechten Seite sind bereits als Komponenten der Kernkräfte identifiziert worden. Die einfachste Annahme ist dann, daß all die notwendigen Terme einen entsprechenden Beitrag zu μ_0 liefern.

Wir nehmen nun an, H_μ besitzt die Gestalt $a f_\mu$. Dann ist die Quantengleichung

$$\gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} = a \gamma^\mu f_\mu \psi. \quad (28)$$

Die f_μ sind dabei gewöhnliche kovariante Vektorkomponenten und a ist eine Konstante.

Beim ersten Ansatz wird man diesen Vektor mit dem kovarianten Vektor Φ_m verknüpfen. Die Gln. (15) liefern uns ein Beispiel, wie ein Fünfervektor (A_μ) mit einem Vierervektor (a_m) und einem Skalar a zu verbinden ist. Dementsprechend wird

$$A_m = a_m + \alpha \Phi_m a. \quad (m = 1, 2, 3, 4)$$

$$A_5 = a.$$

gewählt und ist $a_m = \Phi_m$, $a = -1/\alpha$, ergibt sich $A_m = 0$, $A_5 = -1/\alpha$.

Unter der Annahme $f_\mu = A_\mu$ ist $\alpha \gamma^5 f_5 \psi$ der einzige Term auf der rechten Seite von Gl. (28). Bei vernachlässigbarer Gravitation folgt dann unter Berücksichtigung von (15)

$$\gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} = -\left(\frac{a}{\alpha}\right) (\beta_5 - \alpha \Phi_m \beta_m) \psi$$

$$\beta_m \left\{ \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x^m} - \alpha \left(\mu_0 c + \frac{\hbar a}{2\pi i \alpha} \right) \Phi_m \psi \right\} + \beta_5 \left(\mu_0 c + \frac{\hbar a}{2\pi i \alpha} \right) \psi = 0.$$

Mit

$$m_0 c = \mu_0 c + \left(\frac{h a}{2 \pi i \alpha} \right)$$

und

$$\frac{e}{c} = \left\{ \mu_0 c + \left(\frac{h a}{2 \pi i \alpha} \right) \right\} \alpha.$$

Diese Gleichungen werden mit $\alpha = e/m_0 c^2$ und

$$\frac{h a}{2 \pi i} = (m_0 - \mu_0) \frac{e}{m_0 c}$$

erfüllt. Wird der Wert $\mu_0 = 3 m_0/4$ im Einklang mit einem der aus der elektromagnetischen Theorie erhaltenen Werte gewählt, folgt für

$$\frac{h a}{2 \pi i} = \frac{e}{4 c}.$$

Obwohl die vorstehende Behandlung des Elektrons rein formal ist, zeigt sie jedoch, wie die Frage nach der Masse des Elektrons im Rahmen der vorliegenden Theorie behandelt werden kann, ohne ein der Theorie fremdes Element einzuführen.

Literatur.

[1] WEYL: Raum, Zeit, Materie, S. 110. 1921. — [2] KALUZA: Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss. **1921**, 966. — [3] KLEIN: Z. Physik **46**, 188 (1927). — [4] FLINT: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **150**, 430 (1935). — MIMURA: J. Sci. Hiroshima University, Ser. A **5**, 99 (1935). — MORINAGA: J. Sci. Hiroshima University, Ser. A **5**, 151 (1935). — [5] FISHER: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **123**, 489 (1929). — [6] FLINT: Phil. Mag., Ser. 7 **29**, 417 (1940). — [7] HASKEY: Proc. Edin. Math. Soc., Ser. 2 **4**, 174 (1945). — [8] FLINT: Phil. Mag., Ser. 7 **33**, 369 (1942). — [9] SCHRÖDINGER: 1932, Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss. **11**, 105 (1932). — [10] PAULI: Rev. Mod. Phys. **13**, 204 (1940). — [11] CHIRGWIN and FLINT: Nature, Lond. **155**, 724 (1945). — [12] YUKAWA u. a.: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **20**, 720 (1938). — [13] EINSTEIN: Sitzgsber. preuss. Akad. Wiss. **1919**, 349. — [14] MIMURA: J. Sci. Hiroshima University, Ser. A **5**, 102 (1935). — MIMURA u. andere Autoren: In späteren Veröffentlichungen. — [15] BROGLIE, DE: J. Phys. Radium **11**, 481 (1950).

University of London, Bedford College.

Ableitung der Quantentheorie aus einem klassischen Modell. II.

Von

W. WEIZEL.

(Eingegangen am 6. März 1953.)

Die Ableitung der Quantentheorie aus einem klassischen Diffusionsmodell wird auf Elementarteilchen erweitert, die sich nicht nur in einem elektrischen sondern auch in einem magnetischen Felde aufhalten.

Vor kurzem¹ habe ich gezeigt, daß die Wellengleichung

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} \Delta \Psi + U \Psi + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

der Quantenmechanik, als statistisches Ergebnis aus einem klassischen Modell gewonnen werden kann, welches voraussetzt, daß die Elementarteilchen bisher unbekannten, aber physikalisch nicht unmöglichen Einwirkungen ausgesetzt sind. Die Gl. (1) gilt für ein Teilchen der Masse m , welches sich in einem äußeren Kraftfelde aufhält, in welchem es die potentielle Energie U besitzt.

Es soll jetzt gezeigt werden, daß eine ähnliche Überlegung auch durchgeführt werden kann, wenn auf das Teilchen äußere Kräfte wirken, die vom Typus der Kräfte eines Magnetfeldes auf eine bewegte Ladung sind. Die Quantenmechanik liefert für ein Teilchen der Ladung e in einem zeitlich unveränderlichen Magnetfeld mit dem Vektorpotential \mathfrak{A} und einem elektrischen Potential V die Gleichung

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \nabla - e \mu_0 \mathfrak{A} \right)^2 \Psi + e V \Psi + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0. \quad (2)$$

Früher konnte gezeigt werden, daß man durch die Ansätze

$$\Psi = \sqrt{Q} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} W}, \quad (3)$$

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{m} \text{grad } W, \quad (4)$$

$$D = \frac{\hbar}{4\pi m} \quad (5)$$

¹ WEIZEL, W.: Z. Physik **134**, 264 (1953).

aus der Wellengleichung (1) nach einigen Umformungen die reellen Gleichungen

$$-\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \operatorname{div} \varrho \mathfrak{B}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \varrho \mathfrak{B}}{\partial t} = -\frac{\varrho}{m} \operatorname{grad} U - (\nabla \mathfrak{B}) \varrho \mathfrak{B} + (\nabla D \varrho \nabla) \frac{D \operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \quad (7)$$

erhalten kann. ϱ ist die Anwesenheitswahrscheinlichkeit des Teilchens, \mathfrak{B} seine mittlere Geschwindigkeit. Die Gl. (6) konnte als Teilchenbilanz, die Gl. (7) als Impulsbilanz nachgewiesen werden.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob man mit der Gl. (2) entsprechend verfahren kann und ob sie sich deshalb aus der gleichen Modellvorstellung wie (1) gewinnen läßt.

Geht man mit dem Ansatz (3) in (2) ein und beachtet $\operatorname{div} \mathfrak{A} = 0$, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{32\pi^2 m} \left(\frac{\operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{16\pi^2 m} \operatorname{div} \left(\frac{\operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \right) + \frac{1}{2m} (\operatorname{grad} W)^2 - \\ & - \frac{e \mu_0}{m} (\mathfrak{A} \operatorname{grad} W) + \frac{e^2 \mu_0^2 \mathfrak{A}^2}{2m} + eV + \frac{\partial W}{\partial t} + \\ & + \frac{\hbar}{4\pi i} \left\{ \frac{1}{m} \left(\operatorname{grad} W \frac{\operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \right) + \frac{1}{m} \Delta W - \right. \\ & \left. - \frac{e \mu_0}{m} \left(\mathfrak{A} \frac{\operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \right) + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial t} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Mit der Abkürzung (5) liefert (8) den Realteil

$$\left. \begin{aligned} & -\frac{m}{2} D^2 \left(\frac{\operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \right)^2 - D^2 m \operatorname{div} \left(\frac{\operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \right) + eV + \\ & + \frac{1}{2m} (\operatorname{grad} W - e \mu_0 \mathfrak{A})^2 + \frac{\partial W}{\partial t} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

und den Imaginärteil

$$\frac{1}{m} (\operatorname{grad} W \operatorname{grad} \varrho) + \frac{1}{m} \varrho \Delta W - \frac{e \mu_0}{m} (\mathfrak{A} \operatorname{grad} \varrho) + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0. \quad (10)$$

Die Gl. (10) geht wegen

$$\operatorname{div} (\varrho \mathfrak{A}) = \mathfrak{A} \operatorname{grad} \varrho + \varrho \operatorname{div} \mathfrak{A} = \mathfrak{A} \operatorname{grad} \varrho$$

in

$$\operatorname{div} \frac{\varrho}{m} (\operatorname{grad} W - e \mu_0 \mathfrak{A}) + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

über. Setzt man

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{m} (\operatorname{grad} W - e \mu_0 \mathfrak{A}), \quad (12)$$

so entsteht daraus die Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div} \varrho \mathfrak{B} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0, \quad (13)$$

welche die Erhaltung der Teilchen bzw. der Anwesenheitswahrscheinlichkeit ausspricht.

Wenn wir (12) in (9) einsetzen, erhalten wir

$$-\frac{m}{2} D^2 \left(\frac{\text{grad } \varrho}{\varrho} \right)^2 - m D^2 \text{div} \left(\frac{\text{grad } \varrho}{\varrho} \right) + \frac{m}{2} \mathfrak{B}^2 + eV + \frac{\partial W}{\partial t} = 0. \quad (14)$$

Bilden wir von dieser Gleichung den Gradienten, so gelangen wir zu

$$\left. \begin{aligned} m \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \frac{m}{2} \text{grad } \mathfrak{B}^2 - \frac{m}{2} D^2 \text{grad} \left(\frac{\text{grad } \varrho}{\varrho} \right)^2 - \\ - m D^2 \Delta \frac{\text{grad } \varrho}{\varrho} + e \text{grad } V = 0, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

wenn \mathfrak{A} nicht explizit von der Zeit abhängt und wenn deshalb

$$\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = \frac{1}{m} \text{grad} \frac{\partial W}{\partial t}$$

gilt.

Jetzt bilden wir

$$\frac{\partial \varrho \mathfrak{B}}{\partial t} = \varrho \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \mathfrak{B} \frac{\partial \varrho}{\partial t}, \quad (16)$$

was nach (13)

$$\frac{\partial \varrho \mathfrak{B}}{\partial t} = \varrho \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} - \mathfrak{B} \text{div} (\varrho \mathfrak{B})$$

liefert. Nun ist

$$\begin{aligned} \mathfrak{B} \text{div} (\varrho \mathfrak{B}) &= (V \mathfrak{B}) \varrho \mathfrak{B} - \varrho (\mathfrak{B} V) \mathfrak{B} \\ &= (V \mathfrak{B}) \varrho \mathfrak{B} + \varrho [\mathfrak{B} \text{rot } \mathfrak{B}] - \frac{\varrho}{2} \text{grad } \mathfrak{B}^2, \end{aligned}$$

wobei V auf alle dahinter stehenden Größen wirkt. Nach (12) ist

$$\text{rot } \mathfrak{B} = -\frac{e \mu_0}{m} \text{rot } \mathfrak{A} = -\frac{e \mu_0}{m} \mathfrak{H},$$

was zu

$$\mathfrak{B} \text{div} \mathfrak{B} = (V \mathfrak{B}) \varrho \mathfrak{B} - \frac{e \mu_0}{m} \varrho [\mathfrak{B} \mathfrak{H}] - \frac{\varrho}{2} \text{grad } \mathfrak{B}^2$$

führt. Hier bedeutet \mathfrak{H} die magnetische Feldstärke. Damit erhalten wir

$$\frac{\partial \varrho \mathfrak{B}}{\partial t} = \varrho \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} - (V \mathfrak{B}) \varrho \mathfrak{B} + \frac{e \mu_0 \varrho}{m} [\mathfrak{B} \mathfrak{H}] + \frac{\varrho}{2} \text{grad } \mathfrak{B}^2. \quad (17)$$

Entnehmen wir noch $\partial \mathfrak{B} / \partial t$ aus (15) und multiplizieren mit m , so gelangen wir zu

$$\left. \begin{aligned} m \frac{\partial \varrho \mathfrak{B}}{\partial t} + e \varrho \text{grad } V - e \mu_0 \varrho [\mathfrak{B} \mathfrak{H}] \\ = m (V \mathfrak{B}) \varrho \mathfrak{B} + m (V D \varrho V) \frac{D \text{grad } \varrho}{\varrho} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Integrieren wir über ein endliches Volumen, so entsteht

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int m \varrho \mathfrak{B} d\mathbf{r} + e \int \varrho \operatorname{grad} V d\mathbf{r} - e \mu_0 \int \varrho [\mathfrak{B} \mathfrak{H}] d\mathbf{r} \\ = - m \int (V \mathfrak{B}) \varrho \mathfrak{B} d\mathbf{r} + m \int (V D \varrho V) \frac{D \operatorname{grad} \varrho}{\varrho} d\mathbf{r} \\ = - \oint (d \tilde{\mathfrak{B}} \mathfrak{B}) m \varrho \mathfrak{B} - \oint (d \tilde{\mathfrak{B}} \varrho D \mathbf{I}) \frac{m D \operatorname{grad} \varrho}{\varrho} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

wenn man die Volumenintegrale auf der rechten Seite in Integrale über die Oberfläche des Volumens umwandelt.

Nun ist

$$\frac{\partial}{\partial t} \int m \varrho \mathfrak{B} d\mathbf{r}$$

der sekundliche Zuwachs der Bewegungsgröße der im Volumen befindlichen Teilchen

$$- e \int e \operatorname{grad} V d\mathbf{r}$$

die Bewegungsgröße, welche sie aus dem elektrischen und

$$e \mu_0 \int \varrho [\mathfrak{B} \mathfrak{H}] d\mathbf{r}$$

die Bewegungsgröße, die sie aus dem magnetischen Feld aufnehmen. Daß auf der rechten Seite von (19) die Bewegungsgröße steht, welche in das Volumen durch die Bewegung einströmt, bzw. unter der Einwirkung von dauernden Störungen durch Zeronen hereindiffundiert, habe ich früher gezeigt.

Damit ist dargetan, daß auch die nichtrelativistische Wellengleichung eines Elementarteilchens im Magnetfeld, als Bilanz der Teilchen bzw. ihrer Bewegungsgröße aus einem klassischen Diffusionsmodell abgeleitet werden kann. Die Voraussetzung für diese Behandlung ist dieselbe wie ohne Magnetfeld, nämlich die ununterbrochene Störung der Bewegung der Elementarteilchen durch eine vorübergehende Einwirkung von noch unbekannten Gebilden, welche nach der Störung weder eine Änderung der Bewegungsgröße noch der Energie hinterlassen, und welche ich früher Zeronen genannt habe.

Bonn, Institut für Theoretische Physik.

Die Beeinflussung des positiven und negativen Joshi-Effektes im Gebiet selbständiger und unselbständiger Wechselstromentladungen durch „Alterung“.

Von

N. SUBRAHMANYAM und N. A. RAMAIAH.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 20. März 1953.)

Kathodenstrahluntersuchungen des JOSHI-Effektes $\pm \Delta i$ in Joddampf bei einer Wechselspannung von 1 bis 6 kV, 50 Hz, lassen im Gebiet der selbständigen Entladung den negativen Effekt $-\Delta i$ als Unterdrückung von Impulsen, im Gebiet der unselbständigen Entladung den positiven Effekt $+\Delta i$ als Auslösung oder Zunahme einiger Impulse erkennen. Bei relativ geringen Feldern ließen sich im Gebiet der selbständigen Entladung beide Effekte $+\Delta i$ und $-\Delta i$ gleichzeitig beobachten. Eine durch andauernde Entladung erhaltene „Alterung“ führte zu einem Anwachsen von $-\Delta i$ und zu einer Abnahme des Gebietes der unselbständigen Entladung, vorwiegend bedingt durch die Bildung, wie JOSHI bereits ausführte, einer adsorbierten Schicht mit niedriger Austrittsarbeit auf der Oberfläche der Elektroden.

Einleitung.

Im Gegensatz zu theoretischen Betrachtungen, die im allgemeinen bei Gasentladungen eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit durch photo- und thermoelektrische Effekte erwarten lassen, hat Professor JOSHI zum ersten Mal beobachtet, daß der effektive Wert der Stromstärke einer durch Wechselstrom ausgelösten stillen elektrischen Entladung merklich durch eine äußere Einstrahlung von Licht oder radioaktiven Strahlen vermindert wird [1], [2], [3]. Diese Erscheinung, genannt der negative JOSHI-Effekt, beobachtet man vorwiegend in Gasen und Dämpfen, deren Teilchen, wie z.B. Joddampf, elektronegativ sind. Sowohl der negative Effekt $-\Delta i$, als auch der positive Effekt $+\Delta i$, der sich als momentane Zunahme von i bei einer Einstrahlung bemerkbar macht und sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen einstellt (s. unten), ist vollständig umkehrbar derart, daß beim Abschalten der äußeren Strahlung sich sofort der ursprüngliche Wert von i wieder einstellt. Auf die Verschiedenheit dieses Effektes vom bekannten Photoeffekt wurde bereits besonders hingewiesen [1]; denn während jener bei einer millionenfachen Zunahme der Lichtintensität linear mit dieser anwächst, ergibt sich für Δi bei großen Intensitäten ein Sättigungswert [5]. Im Unterschied zum BUDDE-Effekt, der nur für nicht angeregte Halogene

gefunden wird, und zum PENNING-Effekt, der sich auf ein Anwachsen der Zündspannung und Abnahme der Leitfähigkeit auf Grund der Photoauslöschung metastabiler Zustände bezieht, beobachtet man den JOSHI-Effekt im gesamten Frequenzgebiet vom extremen Rot (7070 Å) bis zum Röntgengebiet [3], [5]. Dieser neue Effekt *ruft* das Interesse für die von THOMPSON [6], TOWNSEND [7], LOEB [8] und anderen [9], [10] durchgeführten Arbeiten, in denen die Notwendigkeit einer äußeren Einstrahlung für das Einsetzen einer Entladung betont wird, wieder hervor.

Durch die Erweiterung der experimentellen Hilfsmittel (Kathodenstrahloszillograph usw.) wird die Aufklärung der Erzeugung und der Natur der Stöße, die den Strom i auslösen, und die Untersuchung des für die Aufrechterhaltung der Entladung verantwortlichen sekundären Mechanismus, deren Verständnis für das Studium der Entladungserscheinungen notwendig ist, sehr erleichtert [12], [13]. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir nun über einige Experimente, in denen zum ersten Mal das vorzugsweise Auftreten des positiven und negativen JOSHI-Effektes im Gebiet der unselbständigen bzw. selbständigen Entladung in Joddampf und die Beeinflussung durch „Alterung“ beobachtet wird.

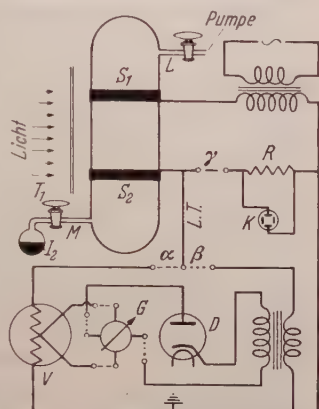


Fig. 1. Skizze der experimentellen Anordnung. S_1 , S_2 Ringelektroden; J_2 Vorratsgefäß mit Jod (Merck); V Vakuumthermokreuz; G Galvanometer; K Kathodenstrahloszillograph; D Diode (Anodenspannung 83 V).

Experimentelles.

Eine Skizze der verwendeten Apparatur und der elektrischen Schaltung findet man in Fig. 1. Die benutzten zylindrischen Entladungsrohre wurden aus weichem Natriumglas hergestellt. Zum Anschluß an die Vakuumpumpe besaßen sie an einem Ende einen Stutzen (L). Am anderen Ende der Entladungsrohre befand sich der Anschluß für ein festes Jod (Merck) enthaltendes Vorratsgefäß. Es diente als Quelle des für die Entladungsrohre notwendigen Joddampfes. Ein Hahn T_1 befand sich zwischen der Entladungsrohre und dem Vorratsgefäß.

Die Gegenwart von adsorbierten Gasen auf Glasoberflächen ist bekannt. Ein beträchtlicher Teil dieser Gase wird zwar bei der Evakuierung entfernt [14], um jedoch die Glasoberfläche auch von Gasen und Dämpfen zu befreien, empfiehlt MANLEY [15] die Anwendung einer Glimmentladung. Aus diesem Grund haben wir einige Entladungsrohre entgast (Typ A), indem wir diese einer mit hohen Spannungen betriebenen Entladung unterwarfen [es war uns jedoch bekannt, daß die sog. Reinigung

(s. unten) bei kleinen Spannungen erfolgt] und die ausgetriebenen Gase in mit flüssiger Luft gekühlten Fallen kondensierten. Die Pumpen waren während der gesamten Entgasungszeit in Betrieb. Andere Entladungsröhren (Typ B) haben wir nicht auf diese Weise vorbehandelt. Die Gefäße wurden mit Joddampf bis zu einem gewünschten Druck gefüllt und dann an den Stellen L und M (Fig. 1) abgeschmolzen.

Die Entladungsgefäße besaßen zwei eng an die äußere Oberfläche anliegende Ringelektroden (S_1 und S_2) (Fig. 1). Die Anregung erfolgte durch eine Wechselspannung von 1 bis 6 kV (50 Hz). Als Stromquelle diente ein mit 200 V Gleichstrom betriebener Wechselstromgenerator, der die Primärseite eines Hochspannungstransformators speiste. Ein Zweig der Sekundärwicklung wurde mit der Ringelektrode S_1 verbunden, der andere geerdet. Die Elektrode S_2 , die wir als Niederspannungselektrode ($L.T.$) bezeichnen, befindet sich praktisch auf Erdpotential (entweder über ein Vakuumthermokreuz, der Primärseite des Diodentransformators, oder einen rein OHMSchen Widerstand R mit der Erde verbunden; s. Fig. 1). Die Messung des effektiven Stromes erfolgte durch ein Galvanometer, das die Meßspannung entweder vom Thermokreuz oder der Diode erhielt. Die Stromstruktur wurde mittels eines Kathodenstrahloszillographen beobachtet, an dessen Ablenkplatten, die vom Spannungsabfall an R erhaltene Spannung angelegt wurde.

Als Strahlungsquelle benutzten wir eine 200 W (200 V) Glühlampe (Glaskolben). Diese befand sich in einem mit einer verschließbaren Öffnung versehenen hölzernen Kasten. Während einer Meßreihe wurde die Lampe nicht ausgeschaltet. Sollte während einer bestimmten Zeit bei einer angelegten Spannung V bestrahlt werden, so erfolgte dies durch Öffnen und Schließen der Öffnung. Störende Belastungsschwankungen bei der Bestrahlung der Entladungsgefäße dürften so weitgehend vermieden sein. Der Strom i wurde im Dunkeln (i_D) und bei Beleuchtung (i_L) gemessen. Aus diesen Messungen wurde dann der eigentliche JOSHI-Effekt $\Delta i (= i_L - i_D)$ und der relative prozentuale Effekt $\% \Delta i (= 100 \cdot \Delta i / i_D)$ ermittelt. Für Vergleiche ist die Größe $\% \Delta i$ wegen ihres relativen Charakters besser geeignet.

Ergebnisse.

Eine typische Meßreihe für den JOSHI-Effekt in Abhängigkeit von der Spannung bei einem Joddampf enthaltenen Entladungsgefäß vom Typ A ist in Fig. 2 wiedergegeben. Im Spannungsgebiet a b (s. Fig. 2) ist der Dunkelstrom vernachlässigbar klein und die im Kathodenstrahloszillographen beobachtete Strombahn sinusförmig ohne irgendeine Überlagerung von Stößen (s. Fig. 3 a). Die Lichteinstrahlung führte zu einem Anwachsen von i . Auf der noch weiterhin sinusförmigen glatten Strombahn erschienen einige Impulse. Dieses Anwachsen von i infolge

der Lichteinstrahlung wird als positiver JOSHI-Effekt bezeichnet $+\Delta i$ [1], [3]. Die Stromzunahme und die Impulse, deren Anzahl mit zunehmender Spannung anstieg, wurden nur für die Dauer der äußeren Einstrahlung beobachtet. Ein besonderes Kennzeichen der in dem Spannungsgebiet *ab* beobachteten Impulse ist ihre stets gleichbleibende Höhe. In diesem Spannungsgebiet, wo wir eine unselbständige Entladung finden, ist der TOWNSENDSche α -Mechanismus noch gültig. Diese Zunahme von *i* bei einer Lichteinstrahlung ist seit langem bekannt (TOWNSEND 1901) [10]. Aus diesem Grund wollen wir kurz darauf eingehen, warum sie hier als positiver JOSHI-Effekt bezeichnet wird.

Die Tatsache, daß das Spannungsgebiet, in dem der positive JOSHI-Effekt beobachtet wird, im wesentlichen mit dem Gebiet der unselbständigen Entladung übereinstimmt und daß $+\Delta i$ charakteristisch für dieses ist, war früher nicht bekannt. Durch die Kathodenstrahluntersuchungen des Verfassers wurde diese Erkenntnis ermöglicht. Im Hinblick auf das neue Phänomen der Stromverminderung unter Lichteinstrahlung — bezeichnet als negativer JOSHI-Effekt $-\Delta i$ — und zur Unterscheidung von diesem wollen wir das Auftreten von $+\Delta i$ als positiven JOSHI-Effekt bezeichnen. Für Spannungen größer oder gleich *b* (s. Fig. 2) genügt das äußere Feld, um einen ständigen Strom aufrecht zu erhalten. Auch treten Stöße ohne äußere Einstrahlung auf. Aus diesem Grund wird *b* als Schwellenpotential V_m der selbständigen Entladung bezeichnet. Wie bereits betont, bewirkt die Lichteinstrahlung in diesem Gebiet eine Stromverminderung: z.B. bei 2,0 kV finden wir als JOSHI-Effekt eine 30%ige Stromabnahme (Fig. 2). Bei der Kathodenstrahlbeobachtung äußerte sich dies in dem Verschwinden der großen Impulse (Fig. 3 b). Während die Untersuchung des effektiven Stromes nur die Stromverminderung erkennen ließ, fanden wir bei eingehender Untersuchung der Kathodenstrahlbilder, daß gleichzeitig mit der Verminderung der

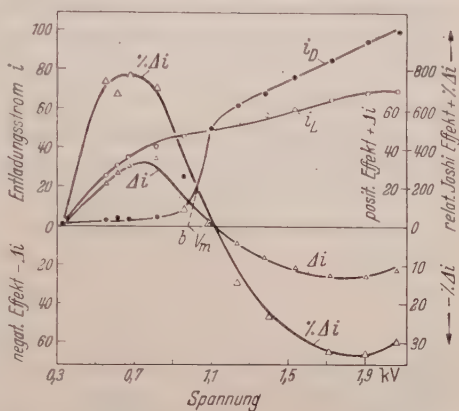


Fig. 2. Die Spannungsabhängigkeit α) des Entladungsstromes *i*; *i_D* ohne Lichteinstrahlung, *i_L* mit Lichteinstrahlung; β) des JOSHI-Effektes $\Delta i = i_L - i_D$; γ) des relativen JOSHI-Effektes $\% \Delta i = 100 \cdot \Delta i / i$.

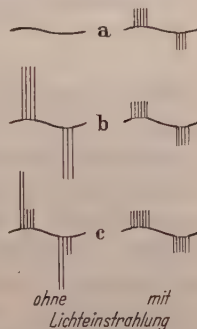


Fig. 3. Skizzen der beobachteten Oszillographenbilder.

Amplitude der großen Impulse mehrere kleine erzeugt wurden. Dies läßt das gemeinsame Auftreten des positiven und negativen JOSHI-Effektes vermuten. Wir wollen noch darauf hinweisen, daß die Abnahme der Impulshöhe nur im Gebiet der selbständigen Entladung beobachtet werden konnte, trotz Benutzung intensiver und kurzweiliger Strahlungen für $V < V_m$. Bei einem sehr starken Anwachsen von V nimmt $-\Delta i/i$ ab [1], [3].

Wir haben auch die Beeinflussung des JOSHI-Effektes durch eine „Alterung“ untersucht. Dazu wurden Entladungsgefäße vom Typ A

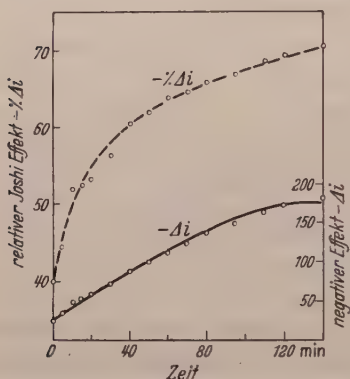


Fig. 4. Die Zeitabhängigkeit des JOSHI-Effektes bei einer andauernden selbständigen Entladung.

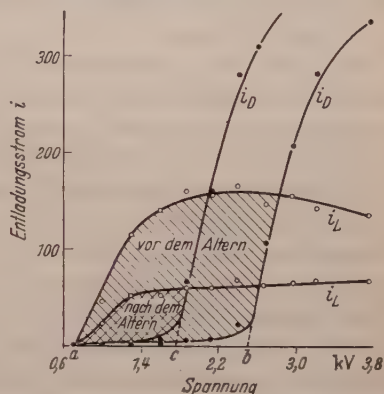


Fig. 5. Entladungsstrom i in Abhängigkeit von der Spannung vor und nach der Alterung. Das Gebiet der unselbständigen Entladung ist besonders hervorgehoben.

und B einer länger andauernden Entladung bei einer festen Spannung V ($> V_m$, s. unten) unterworfen. In Fig. 4 finden wir als Beispiel einer typischen Beobachtungsreihe den negativen JOSHI-Effekt $-\Delta i$ in Abhängigkeit von der Zeit für eine frisch hergestellte Entladungsröhre vom Typ B. Es ist bemerkenswert, daß mit zunehmender „Alterung“ $-\Delta i/i$ anwächst (z.B. 40% bei 1 min und 70% bei 140 min Alterung bei 2,67 kV). Der durch die Alterung erzeugte Zuwachs des negativen JOSHI-Effektes scheint sehr beständig zu sein; denn selbst nach einer Unterbrechung der Entladung von 1 bis 2 Std fanden wir den gleichen erhöhten Betrag von $-\Delta i$ wieder. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß die bei der Alterung erfolgten Änderungen kaum mit der homogenen Gasphase zusammenhängen können, sondern wohl durch Veränderungen der Elektrodenoberfläche — vor allem durch Adsorptionseffekte — bedingt sind (s. unten).

Fig. 5 gibt die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung im Dunkeln und bei Beleuchtung vor und nach der Alterung wieder. Das Gebiet der unselbständigen Entladung ist besonders hervorgehoben.

Besonders eindrucksvoll war bei diesen Versuchen, wie mit der Abnahme des Gebietes der unselbständigen Entladung auch das Gebiet, in dem durch äußere Einstrahlung Impulse gleicher Höhe ausgelöst wurden, gleichmäßig abnahm. Vor der Alterung erstreckte es sich von 0,7 bis 2,6 kV, nach der Alterung von 0,7 bis 1,7 kV. Im Gegensatz zur Spannung a , die durch die Alterung unbeeinflusst blieb, wurde das Schwellenpotential V_m für die selbständige Entladung irreversibel erniedrigt. Wurde hingegen zur Alterung eine Spannung $V < V_m$ gewählt, wurde weder V_m noch Δi beeinflusst. Außerdem fanden wir, daß eine Alterung auch bei $V > V_m$ kaum einen Einfluß hatte, wenn vor der Einfüllung des Joddampfes entgaste Entladungsgefäße verwendet wurden (Typ A).

Diskussion.

Die wichtigsten voranstehenden Ergebnisse sind:

α) Der im Gebiet der selbständigen Wechselstromentladung gefundene negative JOSHI-Effekt $-\Delta i$ — erkenntlich an der Unterdrückung großer Impulse — nimmt mit der Alterung stark zu.

β) Der positive Effekt $+\Delta i$ — erkenntlich an der Auslösung oder der Zunahme von Impulsen — findet sich hauptsächlich im Gebiet der selbständigen Entladung. Unter günstigen Umständen kann man ihn gleichzeitig mit dem negativen Effekt bei Spannungen gleich oder größer V_m finden.

γ) Die Ausdehnung des Gebietes der unselbständigen Entladung oder das Schwellenpotential V_m für die selbständige Entladung nimmt mit der Alterung ab.

Für das Zustandekommen der Stromänderung Δi vermutet JOSHI folgende Gründe [16]: a) Durch die Entladung bildet sich eine adsorptionsähnliche Schicht aus angeregten Teilchen, Ionen und Elektronen, die eine niedrige Austrittsarbeit besitzt; b) das Licht macht aus der Grenzschicht Elektronen frei; c) angeregte neutrale Teilchen fangen Photoelektronen ein und vermindern so den Strom i ; d) die nichteingefangenen Photoelektronen und die durch sie erzeugten Lawinen ergeben den positiven Effekt $+\Delta i$.

Die Forderung a) erwies sich als nützlich, um eine Anzahl anderer Beobachtungen zu verstehen. Insbesondere den periodischen Effekt in N_2O-H_2 und ähnliche Reaktionen bei einer elektrischen Entladung [1], [17]. Die zunehmende Vergrößerung von $-\Delta i$ bei einer andauernden Entladung wurde der Ausbildung einer Grenzschicht zugeschrieben. Weil b) und c) zwei entgegengesetzte Prozesse sind, die auch in gleicher Weise beeinflusst werden, kann man schließen, die Größe von $-\Delta i$ wird praktisch vollständig von der Ausbildung der adsorptionsähnlichen Schicht a) bestimmt [18]. BANGHAM und BURT [19], [20] beobachteten

für die Adsorption von Gasen an Glas die Beziehung

$$S = K t^{1/m}. \quad (1)$$

S ist die bis zur Zeit t adsorbierte Menge; K und m sind Konstante. Wegen des oben geschlossenen Zusammenhangs von $-\Delta i$ mit der Ausbildung der Adsorptionsschicht erwartet man

$$(-\Delta i) = K' t^{1/m} \quad (2)$$

oder

$$\log(|-\Delta i|) = \log K' + 1/m \log t. \quad (3)$$

Aus Fig. 6 entnimmt man, daß $\log(|-\Delta i|)$ bzw. $\log(|-\% \Delta i|)$ linear von $\log t$ im Einklang mit (3) abhängig ist.

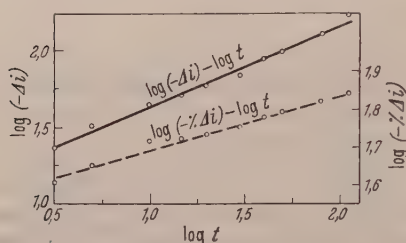


Fig. 6. Die Abhängigkeit des JOSH-Effektes von der Zeit in logarithmischer Darstellung.

Die Beobachtung des positiven JOSH-Effektes $+\Delta i$ für $V < V_m$ und die gleichzeitige Beobachtung beider Effekte für $V > V_m$ wird als starke Stütze für die Voraussetzungen b) und d) angesehen [16]. Dieser Schluß ist jedoch nicht selbstverständlich. Die Einfangwahrscheinlichkeit für ein Photoelektron von einem elektronegativen Atom ist für kleine Elek-

tronengeschwindigkeiten groß, für große dagegen gering. Das Ergebnis des Stromzuwachses $+\Delta i$ für $V < V_m$ weist darauf hin, daß einige der durch das Licht ausgelösten Photoelektronen auf Grund ihrer großen Geschwindigkeit nicht eingefangen werden konnten, im Einklang also mit d). Eine Erhöhung der angelegten Spannung von $V < V_m$ bis zu $V > V_m$ führt zu einer Zunahme der nicht eingefangenen Elektronen. Man sollte daher erwarten, im Gebiet $V > V_m$ ist $+\Delta i$ größer als im Gebiet $V < V_m$. Die beobachtete Abnahme $-\Delta i$ für $V > V_m$ folgt also aus diesen Überlegungen nicht. Oszillographenuntersuchungen zeigen nun, daß im wesentlichen nur in dem Gebiet der unselbständigen Entladung, in dem der TOWNSENDSche α -Mechanismus gültig ist, $+\Delta i$ allein beobachtet wird. Man darf daher die Erzeugung von Elektronen durch eine Photoionisation [8] angeregter Gasteilchen an oder in der Nähe der Kathode, die dann durch das angelegte Feld Elektronenlawinen zur Folge haben kann, auf Grund äußerer Lichteinstrahlung als Grund für den Zuwachs $+\Delta i$ annehmen [3]. Das gleichzeitige Auftreten des positiven und negativen Effektes für $V \geq V_m$ weist also auf einen weiteren Mechanismus, der den negativen Effekt $-\Delta i$ zur Folge hat, hin.

Die grundlegende Bedeutung des Schwellenpotentials V_m für Reaktionen unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung im allgemeinen

und im besonderen für den Effekt I_i ist von JOSHI betont worden [1], [19]. Die durch die Alterung erfolgte Verminderung von V_m unterscheidet I_m vom Paschen- oder Zündpotential, welches durch eine andauernde Entladung nicht beeinflusst wird [5]. Gegen die von BAILI [20] gefundene Erniedrigung des Zündpotentials von etwa 10% nach einer andauernden Sprühentladung sagt TOWNSEND [21], daß sie irrig ist, und durch ungenügende Vorsichtsmaßnahmen bei der Sprühentladung bedingt wurde. Die als Folge der Alterung beobachtete irreversible Änderung von I_m , weist auf eine mehr oder weniger dauerhafte Änderung des Systems vor allem einer teilweisen Veränderung der Gefäßwände des Entladungsgefäßes durch Adsorptionseffekte hin. Ein derartiger Vorgang wurde ebenfalls von DESHMUKH [22] aus seinen Beobachtungen über die Alterung und Erholung der Leitfähigkeit eines einer „ozonisierenden“ Entladung unterworfenen Bromdampfes für wahrscheinlich gehalten. Derartige Erscheinungen, z.B. die Aufnahme von Gasen in Glas, welche zu einer bleibenden Druckerniedrigung und zu einer merklichen Änderung der Oberflächeneigenschaften führen, sind bekannt. Andererseits führen Experimente von TAYLOR [23] zum Ergebnis einer durch eine Entladung begünstigten Gasadsorption an den Gefäßwänden. Eine große und ständige Abnahme des Wasserstoffgehaltes einer H_2 -Ne-Röhre findet man spektrographisch bei einer elektrischen Entladung in dieser. Ähnliche Ergebnisse berichten RODEBUSCH und KLINGELHÖFER [24]. Mittels eines Mikromanometers wies JOHNSON [25] durch die gefundene Druckabnahme des Wasserstoffes dessen Aufnahme in die Wandungen bei einer elektrodenlosen Entladung nach. Diese war irreversibel, wenn das Gefäß nicht auf eine Entgasungstemperatur gebracht wurde [26]. Es ist gezeigt worden, daß die unter dem Einfluß von Feldern erfolgende Sorption sich von der Adsorption unterscheidet [23]. In diesem Zusammenhang sei an die bekannte Selbstevakuierung, die man als Folge des Eindringens geladener Teilchen in die Gefäßwände auffaßt, erinnert [23]. Edelgase bilden dabei eine Ausnahme. Man darf wohl daher, wie LANGMUIR [27] es betrachtet, auf eine chemische Änderung schließen. Die Erniedrigung des Schwellenpotentials des Gebietes der selbständigen Entladung durch die Vorgänge bei der Alterung — sagen wir Adsorption — ist kennzeichnend. Durch die Alterung oder die adsorbierte Schicht kann man daher bereits bei sehr viel kleineren angelegten Spannungen das Eintreten der bekannten (β)-Prozesse [28] erwarten. Insbesondere jener die durch auf die Kathode einfallende positive Ionen oder Photonen Elektronen erzeugen und natürlich von der Elektronenaustrittsarbeit abhängen. Dies folgt offenbar aus der JOSHISCHEN Annahme einer durch die Entladung gebildeten Adsorptionsschicht mit niedriger Austrittsarbeit. Dies ist jedoch auf Grund allgemeiner Ergebnisse von HUGHES und DU BRIDGE [29], wonach die Sorption

eines elektronegativen Gases wie Jod zu einer Zunahme der Austrittsarbeit führt, unverständlich.

Für sein freundliches Interesse an der vorliegenden Arbeit danken wir Herrn Professor JOSHI of Banaras sehr.

Literatur.

- [1] JOSHI: Presidential Address, Ind. Sci. Congr., Chem. Sec. 1943. — [2] JOSHI: Nature, Lond. **151**, 561 (1943). — [3] RAMAIAH: J. Sci. Industr. Res. A **10**, 182 (1951). — [4] SAXENA and RAMAIAH: J. Chem. Phys. **20**, 1342 (1952). — [5] RAMAIAH: J. Sci. Res. **1**, 91 (1950/51); **2**, 1 (1951/52). — [6] THOMPSON: Conduction of Electricity through Gases. Cambridge 1933. — [7] TOWNSEND: Electrons in Gases, Hutchinson's Sci. a. Techn. Publ. 1947. — [8] LOEB: Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases. John Wiley 1939. — [9] KORFF: Electron and Nuclear Counters. D. Van Norstrand 1947. — [10] MAXFIELD and BENIDECT: Theory of Gases Conduction and Electronics. McGraw Hill 1941. — [11] HARRIES and VAN ENGEL: Proc. Phys. Soc. Lond. **64**, 916 (1951). — [12] SAXENA, BHATAWDEKAR and RAMAIAH: J. Chem. Phys. **21** (1953). — [13] DOGRA, BHATAWDEKAR and RAMAIAH: Proc. Phys. Soc. Lond. **1953**. — [14] MCBAIN: Sorption of Gases on Solids. Routledge 1939. — [15] MANLEY: Proc. Phys. Soc. Lond. **36**, 288, 291 (1924). — [16] JOSHI: Current Sci. **16**, 19 (1947). — Proc. Ind. Sci. Congr., Phys. Sec., 1946, Abstr. 26; 1947, Abstr. 25. — [17] JOSHI and DESHMUKH: Nature Lond. **147**, 806 (1941). — [18] RAMAIAH: J. Chim. phys. **46** (1952). — [19] JOSHI: Trans. Faraday Soc. **23**, 227 (1927); **25**, 118 (1929). — [20] BAILE: Ann. de Chem. phys. **25**, 486 (1886). — [21] TOWNSEND: Electricity in Gases. Oxford 1914. — [22] DESHMUKH: Proc. Nat. Inst. Sci. (India) **14**, 157 (1948). — [23] TAYLOR: Nature, Lond. **121**, 708 (1928); **121**, 347 (1928). — [24] RODEBUSH and KLINGELHOFER: J. Amer. Chem. Soc. **55**, 130 (1933). — [25] JOHNSON: Proc. Roy. Soc., Lond. **123**, 603 (1923). — [26] RAZOUK and AHMED SALEM: J. Phys. a. Colloid Chem. **48**, 1208 (1948). — [27] LANGMUIR: J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912). — [28] LOEB: Rev. Mod. Phys. **1936**, 267. — [29] HUGHES and DuBRIDGE: Photoelectric Phenomena. McGraw Hill 1932.

Delhi (Indien), Department of Physics, Jat H. M. College, Rohtak (Pb) and University of Delhi.

Übersetzt von Dipl.-Phys. HANS SCHULZE, Göttingen.

Das Nachleuchten von Cadmiumborat.

Von

HERBERT DZIERGWA*.

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. März 1953.)

Mit zweiwertigem Mangan aktivierte Leuchtstoffe zeigen breite Emissionsbanden, die an Hand des Emissionsspektrums nicht immer zerlegt werden können. Eine verbesserte Methode zur Untersuchung des Nachleuchtens kann hier weiteren Aufschluß geben. Beispielsweise kann man die im Orange liegende Emission von Cadmiumborat bei tiefer Temperatur (Anregung 253,7 nm) in 3 Komponenten zerlegen.

1. Einleitung.

Unter den Leuchtstoffen, die bei Anregung mit der Quecksilberstrahlung 253,7 nm im sichtbaren Gebiet Strahlung emittieren, stehen diejenigen an erster Stelle, die Mangan als Aktivator enthalten. Derartige Leuchtstoffe emittieren breite kontinuierliche Banden, die im Grün, Orange oder Rot liegen. Sie werden bei der Präparation als feinkristalline Pulver erhalten, wobei einige, beispielsweise Zinksilikat, aus einer einzigen kristallinen Phase bestehen, während wieder andere, so auch das Cadmiumborat, meistens ein Gemisch darstellen. Die Kristallisationseigenschaften des Cadmiumborats bringen es mit sich, daß in der Regel mehrere kristalline Phasen zugleich entstehen, die für das Auftreten verschiedener Emissionsfarben bei Anregung mit Kathodenstrahlen verantwortlich gemacht werden. Einen Überblick über die vorliegenden Erfahrungen findet man in einer Arbeit von TH. P. I. BODEN und F. A. KRÖGER [1], die diesen Stoff eingehend untersucht haben, sowie in einer Dissertation von H. FRIEDERICH [2] über Zinkborat, wo ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen. Danach existieren im System $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$ eine Reihe von Verbindungen, die alle durch Kathodenstrahlen zum Leuchten angeregt werden können und dabei, bis auf eine, grün lumineszieren. Die eine Ausnahme bildet die Verbindung $2 \text{CdO} \cdot 1 \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mn}$, deren Emission im Orange liegt, und die auch als einzige durch die Quecksilberstrahlung 253,7 nm anregbar ist. Beobachtet man bei einem Präparat anderer Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, wie z. B. $1 \text{CdO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$, ebenfalls eine Emission im Orange, so ist das im Sinne obiger Ansicht darauf zurückzuführen, daß sich neben anderen auch die Verbindung $2 \text{CdO} \cdot 1 \text{B}_2\text{O}_3$ kristallisiert hat.

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Deutschen Physikertag Berlin 1952.

Diese Arbeit befaßt sich mit Präparaten der Brutto-Zusammensetzung $2 \text{ CdO} \cdot 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009 \text{ Mn}$ und $1 \text{ CdO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 0,007 \text{ Mn}$ hinsichtlich ihres Nachleuchtens bei Anregung mit $253,7 \text{ nm}$. Beide Präparate leuchten bei dieser Anregung im Orange. Das Spektrum mit einem Maximum bei 620 nm zeigt keinerlei Besonderheiten, die auf eine zusammengesetzte Struktur schließen lassen (Fig. 1).

Ebenfalls im Sinne der oben dargestellten Ansicht ist bei beiden Präparaten das spektral zerlegte Nachleuchten im kurzwelligen Ende des Spektrums genau und im langwelligen annähernd gleich. Es spricht also alles dafür, daß trotz verschiedener Brutto-Zusammensetzung nur die

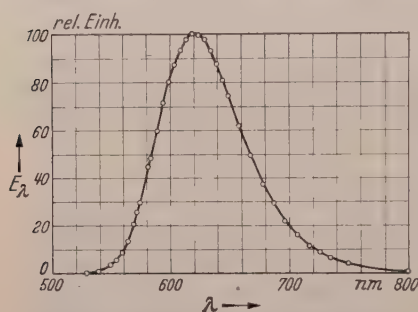


Fig. 1. Emissionsspektrum von $2 \text{ CdO} \cdot 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009 \text{ Mn}$ bei 44°C ; Anregung $253,7 \text{ nm}$.

eine in beiden Fällen gleiche kristalline Phase leuchtet. Eine eingehendere Analyse des Nachleuchtens zeigt jedoch, daß die Emission aus mehreren Komponenten besteht, deren Existenz sich von der Temperatur der flüssigen Luft bis -40°C nachweisen läßt. Einige von ihnen sind sicher noch bei höherer Temperatur vorhanden, lassen sich aber infolge der Bandenverbreiterung nicht mehr mit Sicherheit trennen.

Man findet beim Präparat $2 \text{ CdO} \cdot 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$ 3 Komponenten, beim Präparat $1 \text{ CdO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$ zugleich noch eine vierte, die sich aber infolge der Auflösungsgrenze, die bei etwa 3 Komponenten liegt, nicht mit gleicher Genauigkeit bestimmen läßt. Da diese Analyse des Nachleuchtens gegenüber den bisher üblichen Untersuchungen einen Fortschritt darstellt, möge sie hier eingehender dargestellt werden.

2. Untersuchungsmethode.

Es kommt bei dieser Methode darauf an, die Anfangsleuchtdichte des Leuchtstoffs und die Empfindlichkeit des messenden Empfängers so zu steigern, daß das Nachleuchten spektral zerlegt werden kann. Bisher interpretierte man lediglich die Form einer einzigen spektral nicht zerlegten Kurve, was zur Voraussetzung hatte, daß man bereits etwas über die Form der elementaren Abklingkurven wußte. Nun verläuft das Nachleuchten der mit Mangan aktivierten Leuchtstoffe annähernd exponentiell. In den wenigsten Fällen jedoch findet man, daß der Logarithmus der Leuchtdichte, aufgetragen über der Zeit, genau eine Gerade ergibt. Es zeigt sich vielmehr ein mehr oder weniger großer Durchhang, und in Extremfällen scheint die Kurve stückweise aus zwei geraden Linien zu bestehen. Man hat dann häufig das Abklingen als Überlagerung zweier Exponentialfunktionen aufgefaßt, obgleich eine

solche Separation nicht ohne Willkür möglich ist. Von diesen Überlegungen soll hier nur eine grundsätzliche Annahme übernommen werden, nämlich die Hypothese, daß das Nachleuchten einer Teilbande spektral einheitlich ist. Findet man also eine Abhängigkeit des Nachleuchtens von der emittierten Wellenlänge, so ist das Leuchten als zusammengesetzt anzusehen.

Der Erfolg bei der Analyse des Nachleuchtens hat eine Reihe von Voraussetzungen:

1. Bei gleicher Temperatur muß man vom gleichen Leuchtstoff viele verschiedene Abklingkurven besitzen. Die Variation des beobachteten Spektralbereichs, beispielsweise mit Interferenzfiltern, ist das einfachste Mittel, die Abklingkurve zu variieren, ohne den Leuchtstoff zu verändern. Die Güte des Ergebnisses ist zu beurteilen nach der möglichst großen Zahl der Abklingkurven und der Genauigkeit, mit der sie rechnerisch durch möglichst wenig Komponenten dargestellt werden.

2. Die Untersuchung des Abklingens muß sich auf die Enden des Emissionsspektrums erstrecken, weil hier die Chance, daß eine Teilbande dominiert, größer ist als im Maximum des Spektrums, wo wahrscheinlich alle Teilbanden zugleich anzutreffen sind.

3. Die Temperatur, bei welcher der Leuchtstoff untersucht wird, muß niedrig sein, weil die Teilbanden mit abnehmender Temperatur schmalere Bereiche im Spektrum einnehmen und sich so leichter separieren lassen.

4. Das Abklingen der Lumineszenz muß lange verfolgt werden. In der Regel ist das Abklingen annähernd exponentiell, so daß es Zeiten gibt, in denen das Abklingen aller Teilbanden, mit Ausnahme der langsamsten, verschwunden ist. Im letzten Ausläufer der gemessenen Abklingkurve muß also die langsamste Teilbande nur noch allein vorkommen.

Es ist nicht anfechtbar, wenn das Ergebnis der Rechnung durch Probieren gefunden wird, sondern nur schwieriger. Es gibt jedoch ein Verfahren, mit dem man schnell zum Ziel kommt, wenn die Zahl der Teilbanden nicht sehr groß ist. Zur Erläuterung stelle man sich 2 Abklingfunktionen vor, die sich aus 3 Exponentialfunktionen mit verschiedenen Anteilen zusammensetzen:

$$I_1(t) = a_1 e^{-\alpha t} + b_1 e^{-\beta t} + c_1 e^{-\gamma t}$$

$$I_2(t) = a_2 e^{-\alpha t} + b_2 e^{-\beta t} + c_2 e^{-\gamma t}.$$

Hierbei soll die letzte (γ)-Komponente auch die langsamste sein. Beide Funktionen haben für kleine Zeiten verschiedene Gestalt, werden sich aber später infolge Verschwindens der ersten beiden Komponenten immer ähnlicher und unterscheiden sich schließlich nur durch das Verhältnis der beiden Koeffizienten c_1/c_2 , welche auf diese Weise bestimmt

werden können. Durch Bildung der Differenz $I_1 - \frac{c_1}{c_2} I_2$ kann man die dritte Komponente über den ganzen Zeitverlauf eliminieren.

Experimentell laufen fast alle genannten Forderungen darauf hinaus, die Strahlung, welche auf den messenden Empfänger trifft, gegenüber den bisher üblichen Messungen des Nachleuchtens zu vermindern. Der Empfänger muß deshalb sehr empfindlich sein, was auf Kosten der Einstellzeit geht. Man mißt deshalb zweckmäßigerweise das Abklingen nicht als Funktion der Zeit, sondern in bekannter Weise (rotierende Scheibe oder Zylinder) als Funktion des Ortes. Für die spektrale Zerlegung ist ein Monochromator infolge zu hohen Lichtverlustes ungeeignet. Hingegen bewähren sich hier die bekannten Interferenzfilter vortrefflich. Ihre gegenüber einem Monochromator verhältnismäßig große spektrale Breite der Durchlässigkeit schadet nicht, denn es kommt nur darauf an, durch die Veränderung der Wellenlänge als Parameter das Abklingen in möglichst viele verschiedene Kurven aufzuspalten.

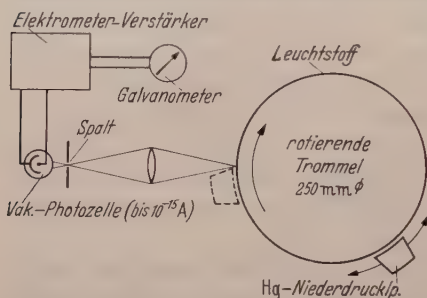


Fig. 2. Anordnung zum Messen des Nachleuchtens.

Fig. 2 zeigt eine vom Verfasser benutzte Anordnung schematisch, wobei man sich die rotierende Trommel und die anregende Lampe in einem wärmeisolierenden Gehäuse zu denken hat¹. Die rotierende Trommel kann, wenn man bei tiefer Temperatur zu messen wünscht, mit flüssiger Luft gefüllt werden, die sich infolge der Rotation an das Innere der metallenen Zylinderwand anlegt, welche den Leuchtstoff trägt. Die gesamte im Gehäuse befindliche übrige Luft nimmt gleichfalls eine Temperatur an, die etwa um 5 bis 10° höher liegt als die der flüssigen Luft. Da der Leuchtstoff infolge der Rotation ständig von dieser umgebenden Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 8 m/s umspült wird, ist die Temperatur des Leuchtstoffs näherungsweise gleich der der umgebenden Luft anzusetzen.

3. Änderung des Spektralbereichs.

Von den Leuchtstoffen, die bisher in dieser Weise untersucht wurden, zeigt das mit Mangan aktivierte Cadmiumborat ($2 \text{ CdO} \cdot 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009 \text{ Mn}$) besonders instruktiv eine spektrale Aufspaltung des Nachleuchtens bei tiefer Temperatur. Schon die bloße Betrachtung mit dem Auge läßt diesen Farbwechsel von Gelb nach Rot mit zunehmender Abklingdauer erkennen. Wie zu erwarten war, zeigt sich tatsächlich, daß die spektral

¹ Die Konstruktion dieses Gerätes verdanke ich Herrn Dipl.-Ing. H. RAMERT.

zerlegten Abklingkurven zwar im Beginn des Abklingens verschieden sind, später aber immer ähnlicher werden, so daß durch Normierung die letzten Teile der Kurven zur Deckung gebracht werden können. Die Fig. 3—7 zeigen, beginnend vom Gelbgrün zum Rot, je zwei kombinierte Abklingkurven, sowie die daraus eliminierte Differenz.

So läßt sich in den ersten 3 Bildern dieser Reihe im Gebiet von 559 bis 605 nm eine Komponente eliminieren, die, als α -Komponente bezeichnet, im Rahmen der Meßgenauigkeit als exponentiell anzusehen ist mit einer Zeitkonstante von 206 s^{-1} . (Beim Vergleich der Bilder ist der veränderte Zeitmaßstab zu beachten.) Das Bild ändert sich plötzlich, wenn man nach Rot hin 600 nm überschreitet. Die α -Komponente verschwindet schnell, sie ist in Fig. 6 noch als Abweichung von der Geraden *c* zu erkennen, und es dominiert eine ebenfalls exponentielle Komponente von wesentlich größerer Lebensdauer (Zeitkonstante $45,5 \text{ s}^{-1}$). Sie ist ebenfalls einfach, d.h. nicht zusammengesetzt, denn sie wiederholt sich, wenn man zum roten Ende des Spektrums fortschreitet (Fig. 7). Der verbleibende Rest (Kurve *b*) ist allerdings nicht exponentiell, und es ist auch zunächst nicht zu entscheiden, ob die Restkurve zusammengesetzt ist oder nicht, denn wir haben das Maximum der Emission bei etwa 620 nm bereits hinter uns gelassen und befinden uns am roten Ende des Spektrums, wo sich ein weiteres Fortschreiten aus Intensitätsgründen verbietet.

4. Änderung der Zusammensetzung.

Weiteren Aufschluß über die gefundenen Komponenten des Nachleuchtens erhält man, wenn man Präparate anderer Zusammensetzung zum Vergleich heranzieht. Zunächst seien hier die durch Kathodenstrahlen erregten Emissionsspektren erwähnt, weil sie in besonders übersichtlicher Weise den Einfluß der chemischen Zusammensetzung widerspiegeln. Eine sukzessive Vergrößerung des Verhältnisses von Borsäure zu Cadmiumoxyd nämlich verschiebt den Schwerpunkt des Emissionsspektrums zu kürzeren Wellenlängen hin. Schließlich steht am Ende dieser Reihe ein Präparat von der Zusammensetzung $1 \text{ CdO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$, dessen Emissionsspektrum sein Maximum bei 538 nm hat [3]. Es leuchtet rein grün. Bei Anregung mit der Quecksilberstrahlung 253,7 nm dagegen bemerkt man keine Änderung der Farbe. Alle Präparate leuchten orange. Unterschiede machen sich erst bemerkbar, wenn man die Temperatur stark, beispielsweise auf -170°C , senkt. Während die Intensität im roten Teil der Emission bei den beiden extremen Präparaten $2 \text{ CdO} \cdot 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$ und $1 \text{ CdO} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$ annähernd gleich bleibt, ist sie im kurzwelligen Teil des Spektrums besonders im Grün beim borsäurereichen Präparat stark angewachsen. Bei tiefer Temperatur wird also das Verhalten der Lumineszenz unter UV-Bestrahlung

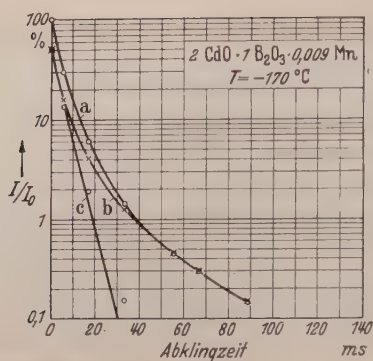


Fig. 3.

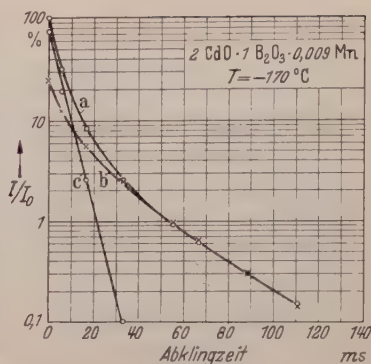


Fig. 4.

Fig. 3. Elimination der α -Komponente. Kurve a: Abklingen 559 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 572 nm; Normierung $J_0 = 50$. Kurve c: Differenz a-b (α -Komponente); Zeitkonstante: 206 s^{-1} .

Fig. 4. Bestätigung der α -Komponente. Kurve a: Abklingen 572 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 587 nm; Normierung $J_0 = 25$. Kurve c: Differenz a-b (α -Komponente); Zeitkonstante: 206 s^{-1} .

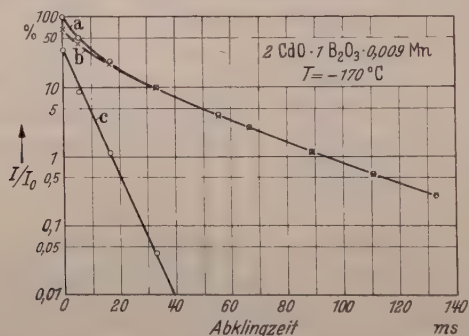


Fig. 5. Bestätigung der α -Komponente. Kurve a: Abklingen 587 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 605 nm; Normierung $J_0 = 66$. Kurve c: Differenz a-b (α -Komponente); Zeitkonstante: 206 s^{-1} .

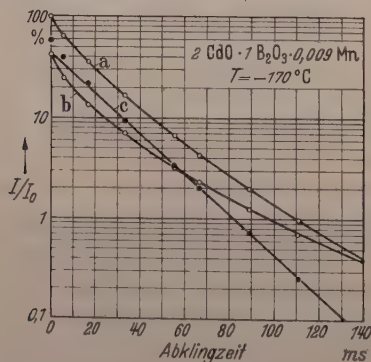


Fig. 6.

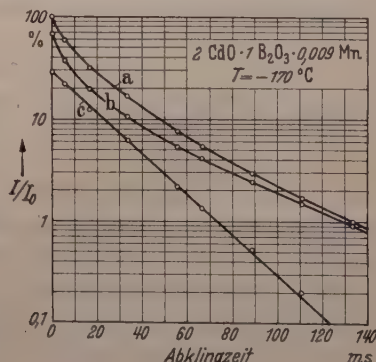


Fig. 7.

Fig. 6. Elimination der β -Komponente. Kurve a: Abklingen 605 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 694 nm; Normierung $J_0 = 42$. Kurve c: Differenz a-b (β -Komponente); Zeitkonstante: $45,5 \text{ s}^{-1}$.

Fig. 7. Bestätigung der β -Komponente. Kurve a: Abklingen 694 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 739 nm; Normierung $J_0 = 69$. Kurve c: Differenz a-b (β -Komponente); Zeitkonstante: $45,5 \text{ s}^{-1}$.

der durch Kathodenstrahlen erregten ähnlicher. Trotz verschiedener Intensität ist das Nachleuchten bei beiden Präparaten im grünen Teil genau gleich. Die α -Komponente, die ja im grünen Teil des Spektrums dominiert, tritt also auch im borsäurereichen Präparat auf, sie ist hier sogar angereichert. Im Orange und kurzwelligen Rot wird das Nachleuchten durch den Zusatz von Borsäure im Ausgangsmaterial zunächst etwas komplizierter. Es scheint, daß noch eine vierte Komponente auftritt, die sich aber nicht mit genügender Genauigkeit bestimmen läßt.

Im roten Ende des Spektrums jedoch findet man beim borsäurereichen Präparat Abklingkurven, welche die rote Komponente besonders rein darzustellen scheinen, wobei mit dieser Bezeichnung der in der vorangehenden Elimination beim Präparat $2\text{CdO} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009\text{Mn}$ nicht weiter auflösbare Rest gemeint ist. In der Tat lassen sich die Abklingkurven gleichen Spektralbereichs (739 nm) von den beiden verschiedenen Präparaten zwar nicht zur Deckung, aber in der

geschilderten Art zur Berührung bringen, und als Differenzkurve ergibt sich wieder die bereits bekannte β -Komponente (Fig. 8).

Die Abklingkurve 739 nm des Präparates $1\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$ enthält also die β -Komponente am wenigsten oder gar nicht, und man kann sie, solange nicht neue Tatsachen dagegen sprechen, als elementar, also nicht zusammengesetzt ansehen. Sie möge deshalb als γ -Komponente bezeichnet werden. Hiermit ist das Abklingen der dritten Komponente bekannt, und man kann, nun wieder zu dem Ausgangspräparat $2\text{CdO} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009\text{Mn}$ zurückkehrend, die Zerlegung mit folgendem Ergebnis zu Ende führen:

Tabelle 1. Zerlegung des Abklingens von $2\text{CdO} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009\text{Mn}$ ($T = -170^\circ\text{C}$).

Interferenzfilter (Halbwertsbreite: 6 bis 8 nm)	Photozelle	Abklingkomponenten		
		$e^{-\alpha t} \alpha = 206\text{ s}^{-1}$	$e^{-\beta t} \beta = 45,5\text{ s}^{-1}$	γ
550 nm	Sb · Cs	97,3 %	2,7 %	0 %
559 nm	Sb · Cs	93,7 %	4,7 %	1,6 %
572 nm	Sb · Cs	88,2 %	8,4 %	3,4 %
587 nm	Sb · Cs	52,6 %	34,4 %	13,0 %
605 nm	Sb · Cs	27,6 %	52,4 %	20,0 %
605 nm	[Ag] — Cs_2O — Cs	18,0 %	59,4 %	22,6 %
694 nm	[Ag] — Cs_2O — Cs	0 %	44,8 %	55,2 %
739 nm	[Ag] — Cs_2O — Cs	0 %	22,0 %	78,0 %

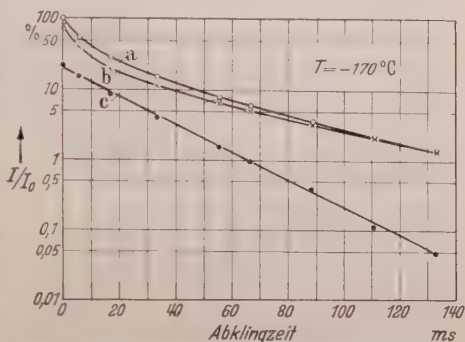


Fig. 8. Elimination der γ -Komponente durch Vergleich verschiedener Präparate. Kurve a: Abklingen von $2\text{CdO} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009\text{Mn}$; 739 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen von $1\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,007\text{Mn}$; 739 nm (γ -Komponente); Normierung $J_0 = 78$. Kurve c: Differenz $a-b$ (β -Komponente); Zeitkonstante: $45,5\text{ s}^{-1}$.

Die zwei verschiedenen Verteilungen, welche für das Filter 605 nm angegeben sind, rühren daher, daß durch Auswechseln der Photozelle des Empfängers der Schwerpunkt der spektralen Empfindlichkeit verschoben wird. Man muß sich darüber klar sein, daß auf die beschriebene Weise Komponenten getrennt und ihre Abklingkurven bestimmt werden können, daß aber für eine Konstruktion der einzelnen Spektren die spektrale Auflösung der Filter nicht groß genug ist.

5. Änderung der Temperatur.

Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verbreiterung der Teil-

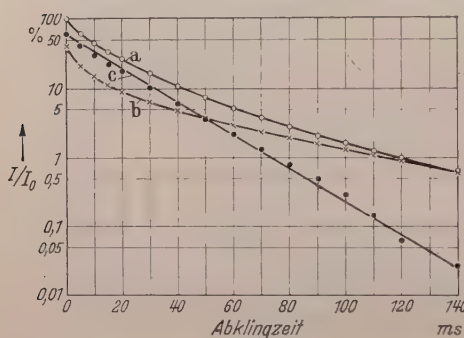


Fig. 9. Vergleich des Abklingens bei verschiedenen Werten der Temperatur. Kurve a: Abklingen von $2\text{CdO} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009\text{Mn}$; 739 nm; $T = -50^\circ\text{C}$; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: γ -Komponente; $T = -170^\circ\text{C}$; Normierung $J_0 = 40$. Kurve c: Differenz a-b; Zeitkonstante: $55,5\text{ s}^{-1}$.

banden. Sie überdecken sich gegenseitig stärker und erschweren dadurch die analytische Trennung. Höher als -50°C kann man deshalb in diesem Falle kaum gehen. Die Erhöhung der Temperatur läßt das Abklingen der Lumineszenz ganz allgemein schneller werden. So erhöht sich die Zeitkonstante der β -Komponente von $45,5\text{ s}^{-1}$ auf $55,5\text{ s}^{-1}$. Merkwürdigerweise zeigt die γ -Komponente, deren Abklingen beinahe hyperbolischen Charakter hat, keine Abhängigkeit von der Temperatur in diesem Bereich. Dieses Ergebnis läßt sich allerdings nur indirekt finden, weil

man die γ -Komponente bei dieser Temperatur nur noch überdeckt erhält. Das Abklingen in dem entsprechenden Spektralbereich, nämlich 739 nm ($T = -50^\circ\text{C}$), ist jedoch im Auslauf sehr ähnlich dem Abklingen der γ -Komponente bei -170°C . Dieser zunächst unerwartete Umstand macht eine Auflösung möglich. Nach entsprechender Normierung und Differenzbildung der beiden Kurven treten Differenzwerte auf, die sich annähernd durch eine Exponentialfunktion darstellen lassen (Fig. 9).

Das Ergebnis könnte natürlich Zufall sein, zumal sich eine kleine systematische Abweichung zeigt. Weitere Kombinationen von Abklingkurven, nunmehr wieder bei einheitlicher Temperatur von -50°C gemessen, lassen jedoch immer wieder die gleiche Exponentialfunktion abtrennen (Fig. 10 und 14). Es besteht schließlich kein Zweifel darüber, daß diese Exponentialfunktion reell ist, und daß es sich um die β -Komponente handelt, welche jetzt eine Zeitkonstante von $55,5\text{ s}^{-1}$ besitzt.

Bei weiterem Fortschreiten nach kürzeren Wellenlängen läßt sich wohl die α -Komponente noch nachweisen aber nicht mehr eliminieren, wie es die Fig. 12 zeigt.

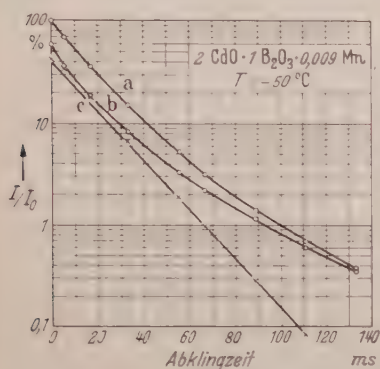


Fig. 10.

Fig. 10. Bestätigung der β -Komponente. Kurve a: Abklingen 622 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 739 nm; Normierung $J_0 = 58$. Kurve c: Differenz a—b (β -Komponente); Zeitkonstante: $55,5 \text{ s}^{-1}$.

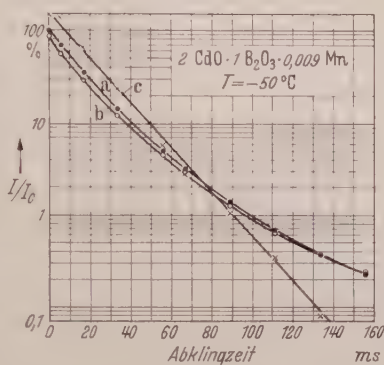


Fig. 11.

Fig. 11. Bestätigung der β -Komponente. Kurve a: Abklingen 622 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 572 nm; Normierung $J_0 = 86$. Kurve c: Differenz a—b (β -Komponente); Zeitkonstante: $55,5 \text{ s}^{-1}$.

Die Differenzkurven enthalten stets noch Anteile der β -Komponente. Zum Teil ist das durch Bandenverbreiterung hervorgerufen, zum Teil aber auch durch die Tatsache, daß die β -Komponente bei höherer Temperatur immer stärker dominiert.

Bekanntlich ist die Leuchtdichte des Cadmiumborats bei tiefer Temperatur gering. Sie beträgt bei -170°C etwa nur ein Viertel derjenigen bei Zimmertemperatur. Diese starke Änderung der Lumineszenz ist im wesentlichen der β -Komponente zuzuschreiben, deren Amplitude mit sinkender Temperatur abnimmt, während die α - und die γ -Komponente

ein umgekehrtes Verhalten zeigen. Dieser Umstand bewirkt, daß das gesamte Spektrum seine geringste Breite bei etwa 0°C und nicht bei tiefer Temperatur besitzt, wie es bei einem Spektrum mit einer einzigen Komponente der Fall wäre. Tabelle 2 zeigt das mit einem Satz von Interferenzfiltern gemessene Temperaturverhalten.

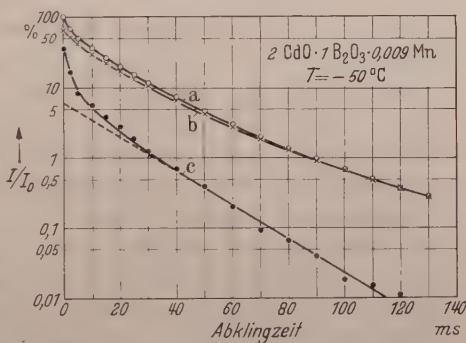


Fig. 12. Nachweis der α -Komponente. Kurve a: Abklingen 559 nm; Normierung $J_0 = 100$. Kurve b: Abklingen 572 nm; Normierung $J_0 = 64,8$. Kurve c: Differenz a—b (α -Komponente + β -Komponente). Gestrichelte Gerade: β -Komponente; Zeitkonstante: $55,5 \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 2.

	Photozelle [Ag]—Cs ₂ O—Cs				Photozelle Sb · Cs			
	739 nm	684 nm	622 nm	605 nm	587 nm	572 nm	559 nm	550 nm
— 44,5° C	100	100	100	100	100	100	100	100
0 ° C	97,8	102,4	104,5	100	91,0	77,6	70,0	59,3
41,5° C	106,3	107,6	109,6	100	81,4	60,8	53,8	54,7
87 ° C	137,4	114,9	116,1	100	72,8	51,9	54,9	87,5
141 ° C	209,3	131,2	122,5	100	66,4	56,4	80,2	168,6
175 ° C	256,8	143,1	123,2	100	67,4	71,6	115,3	268,4

Die Ausgangswerte bei $T = 44,5^\circ \text{C}$ sind in jedem Spektralbereich auf 100 normiert, da es nicht auf die Gestalt des Spektrums, sondern auf seine Änderung ankommt. Gleichfalls ist für jede andere Temperatur ein Spektralbereich, nämlich 605 nm, als Bezugspunkt gewählt und gleich 100 gesetzt worden. Man erkennt, daß die Seiten des Spektrums relativ zu 605 nm erst absinken, um dann wieder anzusteigen. Dies ist als weiterer Beweis für die Existenz von mindestens 3 Komponenten anzusehen.

6. Schluß.

Die Bedeutung des Ergebnisses reicht über den untersuchten Einzelfall hinaus. Man ist heute allgemein der Ansicht, daß das Mangan als Aktivator in einem Leuchtstoff fähig ist, zugleich mehrere Banden zu emittieren. Diese Ansicht wird nahegelegt durch die Erfahrungen, welche man an Leuchtstoffen gewonnen hat, in denen mehrere Aktivatoren nebeneinander enthalten sind. Man beobachtet in solchen Fällen Emissionsbanden, die spektral soweit auseinander liegen, daß sie mühelos getrennt, damit definiert und den einzelnen Aktivatoren als Bleibande, Antimonbande usw. zugeordnet werden können. Die zunächst hypothetischen Emissionsbanden des Mangans zwischen Grün und Rot überlagern sich jedoch im Emissionsspektrum in allen Fällen. Wenn auch bei besonderen Temperaturwerten oder besonderen Werten der Aktivatorkonzentration die Banden ihre Existenz durch das Erscheinen mehrerer Maxima im Emissionsspektrum kundtun, so lassen sie sich jedoch physikalisch nur schwer definieren. Das Nachleuchten bietet, so scheint es, fast die einzige Handhabe hierfür. Da ein Farbwechsel im Verlauf des Nachleuchtens häufig zu beobachten ist, liegt es nahe, die Banden nach der Verschiedenheit ihres Nachleuchtens zu unterscheiden. Es steht jedoch von vornherein nicht fest, ob jede dieser angenommenen Banden, spektral gesehen, vom kurzwelligen bis zum langwelligen Ausläufer eine einzige einheitliche Abklingfunktion besitzt. Das vorliegende Ergebnis zeigt nun, daß diese Annahme berechtigt und eine derartige Definition der Banden möglich ist. Die unendlich große Schar der Abklingkurven, die man durch Variation des ausgeblendeten Spektralbereiches erhält, läßt sich auf einige wenige zurückführen. Diese

wenigen Abklingkurven überlagern sich, als wenn es sich um ein Gemisch handelte, wobei sich jedoch der Leuchtstoff unserer Betrachtung von einem gewöhnlichen Gemisch insofern unterscheidet, als unter dem Mikroskop alle Körner untereinander gleich und in sich homogen erscheinen.

Die Emission von Cadmiumborat der Zusammensetzung $2 \text{CdO} \cdot 1 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,009 \text{Mn}$ unter UV-Bestrahlung besteht aus 3 Banden, die im obigen Sinne definiert sind. Nach den vorliegenden Erfahrungen ist eine davon, die im Grün liegende α -Komponente, der kristallinen Phase $1 \text{CdO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$ zuzuschreiben, die zunächst bei der Herstellung des Leuchtstoffs, wenn auch in geringem Maße, immer mit entsteht. Die im Orange liegende Hauptbande, als β -Komponente bezeichnet, gehört der kristallinen Phase $2 \text{CdO} \cdot 1 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}$ an. Die dritte, im langwelligen Rot liegende γ -Komponente zeigt ausnahmsweise kein exponentielles Abklingen. Sie kann ihren Ursprung möglicherweise in der gleichen kristallinen Phase haben. Eine Entscheidung hierüber muß jedoch einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Literatur.

[1] BOTDEN, TH. P. I., u. F. A. KRÖGER: *Physica*, Haag **13**, 216 (1947). — KRÖGER, F. A., u. W. HOOGENSTRAATEN: *Physica*, Haag **16**, 30 (1950). — [2] FRIEDERICH, H.: Diss. Univ. Berlin 1938. — [3] LEVERENZ, H. W.: *An introduction to luminescence of solids*, S. 233—234. London u. New York 1950.

Berlin NW 87, Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

Abklingzeitmessungen an flüssigen und festen Lösungen mit einem neuen Fluorometer.

Von

A. SCHMILLEN.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 30. März 1953.)

Es wird ein neues Fluorometer beschrieben, das die Messung der Abklingzeit bei sehr geringer Fluoreszenzintensität gestattet. Zum Nachweis des hochfrequent modulierten Lichtes dient ein Sekundärelektronenvervielfacher, und die Phasenverschiebung zwischen Primär- und Fluoreszenzlicht wird direkt angezeigt. Dadurch ergibt sich eine sehr große Meßgeschwindigkeit. Meßergebnisse an festen und flüssigen Lösungen organischer Substanzen werden mitgeteilt und diskutiert.

Einleitung.

Zur Messung sehr kurzer Abklingzeiten (unter $1\text{ }\mu\text{sec}$) dienen die in der Literatur mehrfach beschriebenen Fluorometer [1] bis [5]. Mit der Entwicklung der Sekundärelektronenvervielfacher als hochempfindlicher Lichtnachweisgeräte und mit der Beherrschung der Verstärkung sehr kurzer Impulse durch neuartige Verstärker extrem hoher Bandbreite bieten sich neue Wege zur Messung sehr kurzer Abklingzeiten. Es sind eine ganze Reihe von Verfahren bekannt, die die Zeitdauer der einzelnen Szintillationen, die in fluoreszierenden Substanzen beim Durchgang energiereicher Partikel oder Strahlungsquanten ausgelöst werden, zu messen gestatten [6] bis [13]. Diese Verfahren sind jedoch nicht bei Anregung mit energiearmer Strahlung (UV, Röntgenstrahlung, Elektronen niederer Energie) anwendbar. Vergleichende Messungen mit UV- und Röntgenstrahlung einerseits und γ -Strahlung andererseits zeigen [13], daß die Abklingzeit bei gleichen Substanzen je nach der Energie der anregenden Strahlung verschieden sein kann. Das deutet auf Unterschiede im Mechanismus hin. Insofern stellen die Messungen an Szintillationen eine sehr nützliche Ergänzung der früheren Verfahren dar, ohne daß diese dadurch an Bedeutung verloren hätten.

Mit Hilfe des Sekundärelektronenverstärkers lassen sich Nachweismempfindlichkeit und Meßgeschwindigkeit auch bei der Fluorometermethode verbessern. Einige Autoren haben in den letzten Jahren von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht [13], [14], [15]. Unabhängig von der bis vor kurzem unzugänglichen Literatur wurde nach diesen Gesichtspunkten ein neues Fluorometer entwickelt.

Die Meßmethode.

Die Phasenverschiebung der Fluoreszenzintensität gegen die periodisch modulierte Anregungsintensität steht mit der Abklingzeit der Fluoreszenz in einfachem Zusammenhang. Bezeichnet man die Kreisfrequenz der Modulation mit ω , die Abklingzeit mit τ die Phasendifferenz mit φ , so gilt [16]

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega \tau.$$

(Bei nicht sinusförmiger Modulation gilt die Beziehung für die Grundschwingungen der Anregungs- und Fluoreszenzintensität.) Zur Messung des Primär und Fluoreszenzlichtes dient ein Sekundärelektronenvervielfacher. Die Phasendifferenz zwischen beiden Ausgangssignalen läßt sich direkt messen. Vorteilhafter ist es, die Signale unter Erhaltung der Phasendifferenz ins Niederfrequenzgebiet zu transponieren, indem man sie mit einer etwas abweichenden Frequenz $\omega' = \omega \pm \Delta\omega$ überlagert.

Wird zu den beiden phasenverschobenen Signalen $S_1(t) = \Re(A_1 e^{i\omega t})$ und $S_2(t) = \Re(A_2 e^{i(\omega t + \varphi)})$ [$\Re(t)$ bedeutet Realteil von t] ein drittes Signal der Frequenz $\omega' = \omega \pm \Delta\omega$ addiert, so erhält man zwei neue Signalströme.

$$s_1(t) = A_0 \sqrt{1 + \left(\frac{A_1}{A_0}\right)^2 + 2 \frac{A_1}{A_0} \cos \Delta\omega t \cos(\omega t - \gamma)}$$

$$s_2(t) = A_0 \sqrt{1 + \left(\frac{A_2}{A_0}\right)^2 + 2 \frac{A_2}{A_0} \cos(\Delta\omega t - \varphi) \cos(\omega t - \delta)}.$$

Ihre Amplituden sind periodische Funktionen mit der Kreisfrequenz $\Delta\omega$, die dieselbe Phasenverschiebung φ besitzen wie die ursprünglichen Ströme S_1, S_2 .

Diese Transposition bringt zwei Vorteile mit sich. Die Phasenanzeige ist im Niederfrequenzgebiet leichter durchzuführen. Ferner läßt sich auf einfache Weise die Bandbreite einengen. Das bedeutet einen erheblichen Gewinn an Empfindlichkeit. Die wirksame Bandbreite ist in unserem Falle durch die Bandbreite des Niederfrequenzverstärkers bestimmt. Störfrequenzen ω_S , die von der Meßfrequenz ω abweichen, ergeben bei der Überlagerung mit der von ω um $\Delta\omega$ abweichenden Hilfsfrequenz ω' eine entsprechend abweichende Niederfrequenz. Wählt man zur Verstärkung des niederfrequenten Signals einen selektiven Verstärker, wie man ihn etwa durch Gegenkopplung über eine geeignete RC-Brücke erhält, so können bei einer Bandbreite $\Delta\omega_N$ des Niederfrequenzverstärkers nur solche hochfrequenten Störsignale sich bemerkbar machen, die im Frequenzbereich $\omega' - \Delta\omega \pm \Delta\omega_N$ bzw. $\omega' + \Delta\omega \pm \Delta\omega_N$ liegen.

Beschreibung der Apparatur.

Die Arbeitsweise der Apparatur ist aus dem Übersichtsbild (Fig. 1) zu entnehmen. Das Licht einer Hg-Höchst-Drucklampe wird durch eine

Ultraschallwelle moduliert und fällt auf das Präparat P . Ein Hohlspiegel Sp konzentriert das von P ausgehende Licht auf die Photokathode des Sekundärelektronenverstärkers. Das Ausgangssignal wird über einen Resonanzverstärker (10,7 MHz) der Überlagerungsstufe zugeführt und dort mit einem zweiten Signal, dessen Frequenz um 50 Hz höher ist, überlagert. Am Ausgang des Überlagerers erscheint ein Signal mit der Differenzfrequenz von 50 Hz, begleitet von Nachbarfrequenzen infolge des Rauschpegels. Ein selektiver Niederfrequenzverstärker ($\Delta f = \pm 10$ Hz) hebt das 50 Hz-Signal aus dem Rauschpegel

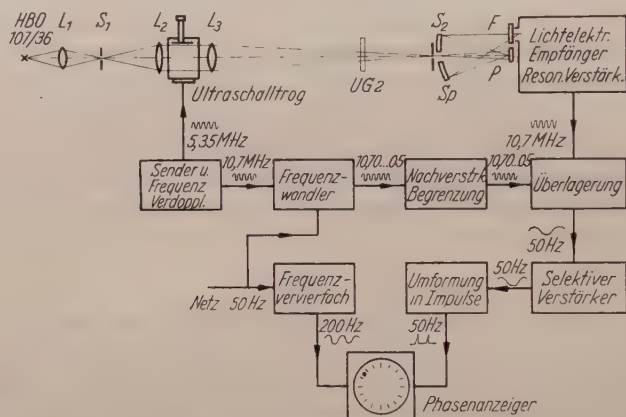


Fig. 1. Übersichtsbild über die Apparatur.

stark heraus. Die Phasenlage desselben wird auf einer BRAUNschen Röhre durch Auftastung des Elektronenstrahls, der mit einer Frequenz von 200 Hz auf einem Kreise herumgeführt wird, angezeigt. Bei Phasenverschiebung des Signals bewegt sich der aufgehellte Punkt über den Kreis. Eine Phasenverschiebung von 90° entspricht einem vollen Umlauf.

Das zur Überlagerung benötigte Signal abweichender Frequenz wird auf folgende Weise gewonnen. In einem vom Sender gesteuerten hochfrequenten Drehfeld (Frequenz 10,7 MHz) rotiert eine kleine Induktionsspule. In der Spule wird eine Spannung $v = v_0 \sin(\omega t + \varphi)$ induziert. φ hängt dabei ab von der augenblicklichen Stellung der Induktionsspule. Es ändert sich mit der Zeit und es gilt $\varphi = \omega_R \cdot t$ (ω_R ist die Kreisfrequenz der Rotation). Infolgedessen ist die induzierte Spannung

$$v = v_0 \cdot \sin(\omega + \omega_R) t.$$

Da das Drehfeld in Wirklichkeit nicht ideal zirkular ist, tritt eine zusätzliche Amplitudenmodulation ein, die durch Nachverstärkung und Begrenzung beseitigt werden muß.

Die Meßgenauigkeit ist wegen des Rauschpegels von der Fluoreszenzintensität abhängig. Wegen $\operatorname{tg} \varphi = \omega \tau$ ist für kleine φ $\Delta \tau / \tau \approx \Delta \varphi / \varphi$.

Dagegen gilt für große q $\frac{\Delta\tau}{\tau} > \frac{1}{\cos\varphi} \frac{\Delta\varphi}{\varphi}$ d.h. der relative Fehler wird beliebig groß mit wachsendem q . Bei fest gewählter Modulationsfrequenz ist eine Messung nur in einem gewissen Bereich mit brauchbarer Genauigkeit möglich. In unserem Falle wird der Bereich durch $3 \cdot 10^{-9} < \tau < 1 \cdot 10^{-7}$ sec wiedergegeben. Bei nicht zu kleiner Intensität gilt an der unteren Grenze $\Delta\tau \approx \pm 3 \cdot 10^{-10}$ sec und an der oberen $\Delta\tau \approx \pm 1 \cdot 10^{-8}$ sec. Der relative Fehler ist in der Mitte des brauchbaren Bereiches am kleinsten.

Meßergebnisse.

Einfache Farbstofflösungen.

Um die Apparatur, insbesondere die richtige Phasenanzeige, zu überprüfen, wurde die Phasenverschiebung, die bei Änderung der Lichtweglänge zwischen Ultraschalltrog und Empfänger auftreten muß, gemessen. Die gemessenen Werte stimmten innerhalb der oben abgeschätzten Grenzen mit den aus der Wegänderung berechneten überein.

Infolge der großen Empfindlichkeit des Meßverfahrens, konnten Abklingzeiten von fluoreszierenden Lösungen mit nur einer gelösten Komponente bis zu sehr geringen Konzentrationen (bis $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l)

und bei sehr dünnen Schichtdicken gemessen werden. Dabei ergaben sich einige Besonderheiten, auf die wir im folgenden hinweisen.

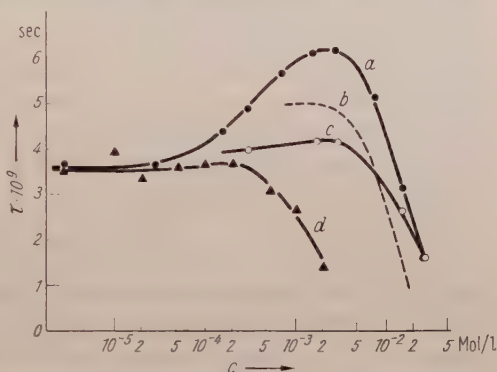


Fig. 2. Abklingzeit von Fluorescein. *a* —●— Fluorescein in H_2O , Schichtdicke 10 mm; *b* ——— Fluorescein in H_2O nach SZYMANOWSKI; *c* —○— Fluorescein in H_2O , dünne Schicht; *d* —▲— Fluorescein und Erythrosin in H_2O ; $c_F = c_E$.

A. Fluorescein in H_2O .

Natriumfluorescein der Firma Merck wurde ohne weitere Vorbehandlung in destilliertem Wasser gelöst. Die Anregung erfolgte bei dieser und auch bei allen anderen Lösungen im allgemeinen in einer Glasküvette mit einer wirksamen Schichtdicke von 10 mm. Bestrahlt und beobachtet wurde in allen Fällen von der Vorderseite. (Wellenlänge des anregenden Lichtes 3600 Å.) Die so gemessene Abhängigkeit der Abklingdauer der Fluoresceinfluoreszenz von der Konzentration in H_2O zeigt die Fig. 2*a*. Von früheren Messungen anderer Autoren ist bekannt, daß die Abklingzeit τ bei hohen Konzentrationen einen Abfall zeigt. Zum Vergleich mit unseren Messungen ist der von SZYMANOWSKI

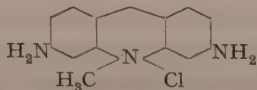
angegebene Verlauf mit eingezeichnet (Fig. 2b). Der Abfall ist im wesentlichen in beiden Fällen gleich, nur setzt er in unserer Messung bei etwas höheren Konzentrationen ein. Der Grund hierfür konnte noch nicht ermittelt werden. Auffallend ist, daß die Kurve für τ ein Maximum besitzt, von dem aus sie zu geringeren Konzentrationen hin wieder abfällt. Bei sehr starker Verdünnung nähert sie sich einem konstanten Endwert. Wahrscheinlich ist dieser Anstieg von τ eine Wirkung der Sekundärfluoreszenz. Das aus tieferen Schichten kommende Fluoreszenzlicht kann auf seinem Wege zur Oberfläche ein- oder mehrmals von anderen Molekülen absorbiert und wieder reemittiert werden. Dadurch kann eine Verlängerung der Abklingzeit hervorgerufen werden, wie GAMBURZEFF [17] in einer theoretischen Arbeit gezeigt hat. Die Größe des Effektes wird nach dieser Theorie im wesentlichen bestimmt durch die Überdeckung des Absorptionsspektrums mit dem Fluoreszenzspektrum und durch die Fluoreszenzausbeute. Über eine experimentelle Messung einer verkürzten Abklingzeit bei Anregung in dünner Schicht berichtet an einer Stelle GALANIN [14]. Für Fluoreszein in Wasser wird von GALANIN bei dicker Schicht $\tau = 5,6 \cdot 10^{-9}$ sec, bei dünner Schicht $4 \cdot 10^{-9}$ sec angegeben. Über die Schichtdickenunterschiede ist nichts Näheres ausgesagt, so daß ein Vergleich mit unseren Messungen nicht möglich ist.

Die Möglichkeit, auch noch geringste Fluoreszenzhelligkeiten einer Messung zugänglich zu machen, gestattete es, die Abklingdauer von sehr dünnen Schichten zu messen, indem man einfach einen Tropfen der Lösung zwischen zwei Glasplatten leicht zerdrückte. Das Ergebnis wird durch die zweite Kurve wiedergegeben. Die Überhöhung der Kurve im Bereich mittlerer Konzentrationen ist verschwunden, und man mißt bis zu Konzentrationen, bei denen die Löschung einsetzt, fast konstante Abklingzeit. Für hohe Konzentrationen laufen beide Kurven zusammen. Das ist leicht verständlich, da bei hohen Konzentrationen alles Licht in dünnster Schicht absorbiert wird; man hat es dann immer mit einer Fluoreszenz dünnster Schichten zu tun.

Die Messung an dünnsten Schichten scheint also die Annahme zu bestätigen, daß der Anstieg der Abklingzeit mit der Konzentration lediglich eine Wirkung der Sekundärfluoreszenz ist.

B. Trypaflavin in Methanol.

In derselben Weise wie Fluoreszein wurde die Lösung von Trypaflavin



in Alkohol untersucht. Benutzt wurde wiederum das handelsübliche Präparat und chemisch reines Methanol ohne weitere Vorbehandlung.

Wie die Fig. 3a zeigt, ist das Ergebnis qualitativ das gleiche wie bei Fluoreszein. Doch steigt die Abklingzeit nur wenig mit wachsender Konzentration an. Bei Untersuchung dünnster Schichten fehlt dieser kleine Anstieg, wie Kurve b zu entnehmen ist. Bringt man die geringe Sekundärfluoreszenz in Abzug, so beträgt die Abklingzeit für Trypaflavin in Methanol $\tau = 4 \cdot 10^{-9}$ sec. Erst bei Konzentrationen von 2 bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l beginnt sie abzufallen infolge von Löschprozessen.

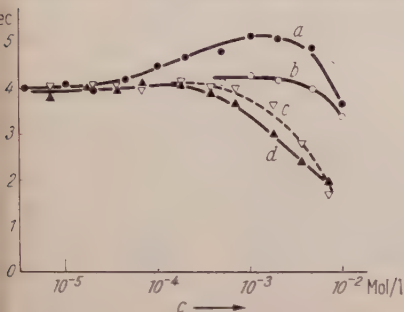


Fig. 3.

Fig. 3. Abklingzeit von Trypaflavin. a —●— Trypaflavin in Methanol, 10 mm Schichtdicke; b —○— Trypaflavin in Methanol, dünne Schicht; c —△— Trypaflavin und Rhodamin B in Methanol; d —▲— Trypaflavin und Rhodamin 6 G extra in Methanol.

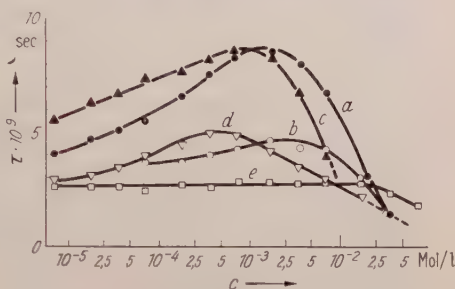
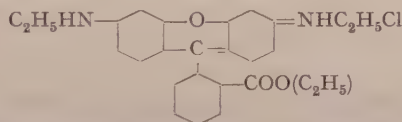


Fig. 4.

Fig. 4. Abklingzeit von Rhodamin B und 6 G extra. a —●— Rhodamin 6 G extra, Schichtdicke 10 mm; b —○— Rhodamin 6 G extra, dünne Schicht; c —▲— Rhodamin 6 G extra und Trypaflavin; d —△— Rhodamin B und Trypaflavin; e —□— Rhodamin B, Schichtdicke 10 mm.

C. Rhodamin 6G extra in Methanol.

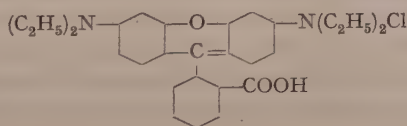
Noch stärker als bei Fluoreszein kommt die Wirkung der Sekundärfluoreszenz bei der Lösung von Rhodamin 6G extra



in Methanol zum Ausdruck (Fig. 4a). Sie scheint schon bei geringen Konzentrationen einzusetzen. Trotzdem ist bei Beobachtung dünnster Schichten fast nichts mehr von einem Anstieg von τ zu erkennen (Fig. 4b). Der Abfall von τ infolge von Konzentrationslöschung beginnt bei dieser Substanz, wenn man die sekundärfluoreszenzfreie Kurve zugrundelegt, erst bei etwa $C = 10^{-2}$ Mol/l. Die Halbwertskonzentration beträgt etwa $C_H = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

D. Rhodamin B in Methanol.

In auffallendem Gegensatz dazu steht das Verhalten von Rhodamin B (Fig. 4e)



Bei dieser Lösung ist die Abklingzeit auch in dicker Schicht unabhängig von der Konzentration bis zum Einsetzen der Löschung bei etwa $2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Offensichtlich findet hier keine Sekundärfluoreszenz statt. Der Grund für das Fehlen der Sekundärfluoreszenz ist entweder in einer mangelnden Überdeckung von Emissions- und Absorptionsspektrum oder in einer zu geringen Fluoreszenzausbeute zu suchen. Durch vergleichende Absorptionsmessungen an Rhodamin 6 G extra und Rhodamin B konnte festgestellt werden, daß die Überdeckung der Absorptions- und Emissionsspektren bei beiden Substanzen größenord-

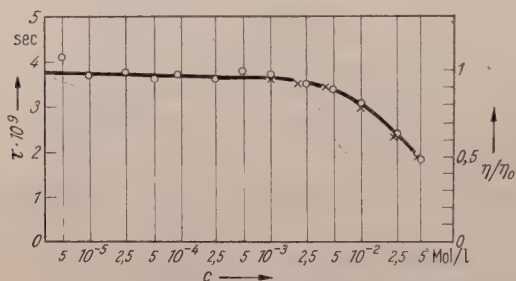


Fig. 5. Anthrazen in Benzol. Abklingzeit als Funktion der Konzentration. $\times \times \times$ Fluoreszenzausbeute η/η_0 nach TH. FÖRSTER.

nungsmäßig gleich ist. Es muß also die Fluoreszenzausbeute von Rhodamin B relativ klein sein. Das läßt sich auch aus folgendem erschließen. Rhodamin B absorbiert wesentlich schwächer als Rhodamin 6 G extra, d.h. die Oszillatorenstärke ist wesentlich kleiner. Dann müßte aber die Abklingdauer größer sein, es sei denn, daß durch eine starke Löschung

(d.h. kleine Fluoreszenzausbeute) τ stark verkürzt ist. Quantitativ findet diese Überlegung ihren Ausdruck in der Beziehung

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2,88 \cdot 10^{-9} n^2 \tilde{\nu}_{\max}^2}{\eta_Q} \int_0^{\infty} \varepsilon(\nu) d\nu \quad [\text{sec}^{-1}],$$

die sich aus der Theorie der Absorption und Emission ergibt. Da ν_{\max} für Rhodamin B und 6 G extra nicht sehr verschieden ist, $\int \varepsilon(\nu) d\nu$ (die Absorption) aber kleiner und auch $\tau_{RB} < \tau_{R6G}$ muß notwendig η_Q , die Quantenausbeute der Fluoreszenz, sehr gering sein.

E. Anthrazen in Benzol.

Ein weiteres Beispiel, bei dem von vornherein keine Sekundärfluoreszenz zu erwarten war, ist die Lösung von Anthrazen in Benzol. Nach den Vorstellungen von TH. FÖRSTER ist der Lösungsmechanismus bei dieser Lösung ein anderer als der bei den obengenannten Farbstofflösungen. Dies sollte sich äußern in einer relativ großen Halbwerts-konzentration ($C_H > 10^{-2}$ Mol/l) und einem verhältnismäßig flachen Abfall von τ mit der Konzentration. Fluoreszenzausbeute und Abklingzeit sollten den gleichen Gang mit der Konzentration aufweisen. Die gemessene Kurve zeigt, daß sich die Erwartungen als richtig erwiesen. In

die Kurve für τ sind die von FÖRSTER angegebenen Meßwerte für die relative Quantenausbeute eingetragen. Beide Kurven fallen sehr gut zusammen (s. Fig. 5).

Mischlösungen von zwei fluoreszierenden Substanzen.

Bei Lösungen mit zwei fluoreszierenden Molekülararten ist die Fluoreszenz nicht einfach eine Überlagerung der Einzelfluoreszenz beider Partner, sondern die beiden Molekülararten beeinflussen sich gegenseitig beim Leuchtvorgang. Bei genügender Überdeckung des Emissionsspektrums der einen Substanz mit dem Absorptionsspektrum der anderen wird die Fluoreszenz der kürzerwellig leuchtenden Komponente zugunsten der anderen unterdrückt. Die Erscheinung ist als sensibilisierte Fluoreszenz bekannt. FÖRSTER [18] hat eine Reihe typischer Beispiele dieser Art näher untersucht mit dem Ergebnis, daß die Anregungsenergie von den Molekülen mit höherer Anregungsenergie über größere Abstände direkt, d. h. ohne Mitwirkung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes, das bei der Emission auftritt, an die Moleküle mit niedrigerer Anregungsenergie übertragen wird. Man sollte nach der FÖRSTERSchen Vorstellung erwarten, daß die Fluoreszenzabklingdauer einer solchen Mischlösung, wenn man nur die kürzerwellige Fluoreszenz zur Messung heranzieht, mit zunehmender Konzentration beider gelösten Komponenten abnimmt. Die länger lebenden angeregten Moleküle geben ja ihre Energie, bevor sie zur Emission kommen, durch Resonanzübertragung ab. Das kommt in den folgenden Messungen zum Ausdruck:

A. Fluoreszein und Erythrosin in H_2O .

Erythrosin und Fluoreszein wurden zusammen mit gleicher Konzentration in destilliertem Wasser gelöst und die grüne Fluoreszenz des Fluoreszeins gemessen. Wegen der mangelnden Empfindlichkeit des Sekundärelektronenverstärkers im roten Spektralgebiet konnten an der Erythrosinfluoreszenz keine Messungen durchgeführt werden. Aus Fig. 2*d* entnimmt man, daß bei sehr geringen Konzentrationen die Abklingzeit mit derjenigen einer reinen Fluoreszeinlösung übereinstimmt. Eine Sekundärfluoreszenz tritt nicht auf, weil die Erythrosinmoleküle das Fluoreszeinleuchten stark absorbieren. Eine strahlungslose Energieübertragung zwischen den angeregten Fluoreszeinmolekülen wird oberhalb einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l merklich. Während beim reinen Fluoreszein τ noch bis etwa $C = 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l konstant bleibt (in dünnster Schicht), beginnt durch die Energieübertragung auf die Erythrosinmoleküle die Lebensdauer der Fluoreszeinanregung schon zu sinken. Ein solches Absinken wäre nicht zu erwarten, wenn die Übertragung durch Absorption und Reemission erfolgte. TH. FÖRSTER, der

an dem gleichen System die Fluoreszenzlöschung quantitativ untersuchte [17], gibt als Halbwertskonzentration den Wert $C = 7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l an. Für die Abklingzeit sollte die Halbwertskonzentration die gleiche sein. Sie liegt nach unseren Messungen bei etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, also höher als den FÖRSTERSchen Messungen entspricht.

Noch deutlicher lassen sich die Vorgänge an den nächsten beiden Beispielen verfolgen, bei denen auch die Fluoreszenz des zweiten Partners mituntersucht wurde.

B. Rhodamin 6G extra und Trypaflavin in Methanol.

Die beiden Substanzen wurden mit fast gleichen Konzentrationen (aus äußeren Gründen war $C_T = 1,4 C_R$) in Methanol gelöst. Die Fluoreszenz des Trypaflavin ist von grüner Farbe, die des Rhodamin 6G extra von gelb bis gelbroter Farbe. Das Rhodamin besitzt eine starke Absorptionsbande im Gebiet der Trypaflavinfluoreszenz. Durch geeignete Filter konnten die beiden Fluoreszenzbanden getrennt voneinander untersucht werden. Allerdings ist dies in Strenge für die langwellige Rhodaminemission nicht möglich, da ein Ausläufer der Trypaflavinfluoreszenz bis ins Gebiet der Rhodaminemission hineinreicht. Dies kann zu einer geringen Verfälschung führen. Bei geringen Konzentrationen ist die Fluoreszenz der Mischung bei Anregung mit 3600 Å grünlich und nimmt bei höheren Konzentrationen die gelbrote Farbe der reinen Rhodaminfluoreszenz an. In Fig. 3d ist die Abklingzeit des Trypaflavinleuchtens als Funktion der Rhodaminkonzentration aufgetragen. Bei stark verdünnter Lösung entspricht die Abklingzeit der grünen Emission dem beim reinen Trypaflavin gemessenen Wert. Dagegen setzt bei $C_R = 2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l wieder ein deutlicher Abfall von τ ein, der die beginnende Resonanzübertragung der Anregungsenergie vom Trypaflavin auf die Rhodaminmoleküle anzeigt. Die Halbwertskonzentration liegt bei etwa $C_H = 6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, der Abfall von τ scheint flacher zu sein als bei dem Beispiel A.

Interessant ist nun auch der Verlauf der τ -Kurve für die gelbrote Fluoreszenz im Vergleich zu derjenigen einer reinen Lösung von Rhodamin 6G extra (Fig. 4c). Die Abklingzeit ist in der Mischlösung bei geringen Konzentrationen deutlich verlängert. Das Maximum von τ wird bei etwas niedrigerer Konzentration erreicht, und bei hohen Konzentrationen ist die Abklingzeit merklich kürzer als bei der reinen Lösung. Da die Anregung mit 3600 Å erfolgte, wurden die Rhodaminmoleküle zum Teil auch direkt angeregt. Die Verlängerung von τ bei großer Verdünnung, in einem Bereich, in dem nach Aussage der Kurve 3d noch keine Resonanzübertragung stattfindet, ist wohl verursacht durch einen Absorptions- und Reemissionsprozeß. Die Trypaflavinmoleküle strahlen ihre Anregungsenergie nach der mittleren Zeitdauer τ_T aus,

und die Strahlung wird von Rhodaminmolekülen absorbiert, die sie dann reemittieren. Dieser Prozeß tritt zurück in dem Maße, wie die Resonanzübertragung merklich wird, und τ nähert sich dem Wert für reine Rhodaminlösung. Bemerkenswert ist die verkürzte Abklingzeit bei hohen Konzentrationen jenseits des Maximums. Durch den Energieübertragungsmechanismus kann diese Verkürzung nicht verursacht sein, man sollte vielmehr erwarten, daß in diesem Gebiet τ für beide Fälle einen gleichen Verlauf zeigt. Das Defizit kann nur durch die Annahme einer verstärkten Löschung erklärt werden.

In Analogie zur Fluoreszenzlöschung durch Doppelmoleküle kann man vielleicht annehmen, daß diese Löschung auf einer Assoziation von Trypaflavin und Rhodaminmolekülen beruht.

C. Trypaflavin und Rhodamin B in Methanol.

Ähnliche Bedingungen wie im letztgenannten Beispiel liegen auch bei dieser Mischung vor. Das Verhältnis C_T/C_R war bei allen Konzentrationen 1,5. Das Emissionsspektrum von Rhodamin B liegt bei noch etwas längeren Wellen als jenes von Rhodamin 6 G. Die Konzentrationsabhängigkeit der Trypaflavinfluoreszenz ist fast die gleiche wie im vorigen Beispiel (Fig. 3 c). Da die langwellige Emission in diesem Falle keine Sekundärfluoreszenz zeigt, sind die Verhältnisse noch übersichtlicher. Wie im letzten Beispiel ist die Abklingzeit bei langen Wellen in der Mischlösung länger und nimmt mit wachsender Konzentration bis zu einem Maximum zu (Fig. 4 d). Das Maximum liegt wiederum bei der Konzentration, bei der Resonanzübertragung einsetzt. An diesem Beispiel kommt besonders klar der Beitrag des Absorptions- und Re-emissionsprozesses bei niedrigen bis mittleren Konzentrationen zum Ausdruck, der bei höheren Konzentrationen durch die Resonanzübertragung abgelöst wird. Bei sehr großen Konzentrationen beobachtet man ebenfalls eine verstärkte Löschung relativ zur reinen Lösung Rhodamin B. Die Halbwertslöschkonzentration für die Trypaflavinfluoreszenz beträgt $C_H = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Zusammenfassend zeigen die drei aufgeführten Beispiele zweier fluoreszierender Substanzen in flüssiger Lösung, wie sich im Verhalten der Abklingzeiten bei Konzentrationsänderung die Beteiligung der verschiedenen Energieübertragungsmechanismen widerspiegelt. Die Messungen bestätigen qualitativ die FÖRSTERSche Vorstellung einer strahlungslosen Resonanzübertragung der Anregungsenergie zwischen den beiden Molekülarten; quantitativ ergeben sich etwas andere kritische Konzentrationen.

Feste Lösungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Viele organische Substanzen fluoreszieren auch im reinen festen Zustand mit großer Ausbeute. Setzt man solchen festen Substanzen

andere fluoreszierende Stoffe zu, so beobachtet man eine gegenseitige Beeinflussung der Fluoreszenzemission mitunter noch viel auffälliger als bei flüssigen Lösungen. Eines der am besten untersuchten Beispiele dieser Art ist die feste Lösung von Tetracen in Anthrazen. Die charakteristische blaue Fluoreszenz des reinen Anthrazens wird durch geringste Zusätze von Tetracen spürbar unterdrückt. Die Löschung beginnt bereits bei Konzentrationen von 10^{-7} Molanteilen. Statt dessen wird das Licht von den wenigen Tetracenmolekülen emittiert. Bei Konzentrationen von etwa 10^{-4} Molanteilen beobachtet man nur noch eine Fluoreszenz der Tetracenmoleküle, obwohl der überwiegende Teil der

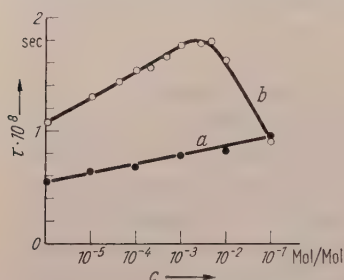


Fig. 6. Abklingzeit von Anthrazen und Tetracen. *a* —●— Anthrazen in Naphthalin; *b* —○— Tetracen in Naphthalin.

Energie von den Anthrazenmolekülen absorbiert wird. Einen ähnlichen Wechsel der Fluoreszenz beobachtet man bei der festen Lösung von Pentacen in Anthrazen. Auch die Lösung von Tetracen in Chrysen stellt ein typisches Beispiel dieser Art dar. Verschiedene Gründe sprechen dafür, daß diese Empfindlichkeit der Fluoreszenz gegen geringe Fremdzusätze durch Resonanzübertragung der Anregungsenergie verursacht wird. Die Abklingzeit solcher fester Lösungen wurde bereits früher im

hiesigen Institut [19] untersucht, jedoch reichte die Nachweisempfindlichkeit nicht aus, um die Abklingzeit der verschiedenen Fluoreszenzbanden getrennt zu messen. Insofern waren die Messungen wenig aufschlußreich. In der neuen Anordnung ist eine Messung nach Ausfilterung einzelner Banden noch möglich. Die folgenden Figuren geben einige solcher Messungen wieder.

A. Anthrazen in Naphthalin.

Da handelsübliches Anthrazen stets mehr oder weniger stark mit Tetracen verunreinigt ist, wurde für die folgenden Messungen das Anthrazen in der Adsorptionssäule vorgereinigt. Es enthielt sicher weniger als 10^{-7} Molanteile Naphthazens. Im Reagenzglas wurde das Anthrazen einer entsprechenden Menge Naphthalin zugesetzt, über der Flamme geschmolzen und die Schmelze abgeschreckt. Durch fortlaufende Verdünnung erhielt man so eine Präparatereihe mit abnehmender Konzentration. Die Abklingzeit in Abhängigkeit von der Anthrazenkonzentration ist der Fig. 6 zu entnehmen. Die Anregung erfolgte mit Licht der Wellenlänge 3600 \AA , so daß praktisch nur die Anthrazenmoleküle angeregt wurden. Das Naphthalin selbst bleibt dabei unbeteiligt. Überraschenderweise ergibt sich ein Anstieg von τ mit der

Konzentration. Aber auch bei sehr hohen Konzentrationen liegt der Wert noch merklich tiefer als derjenige von reinem kristallisiertem Anthrazen.

B. Tetrazen in Naphthalin.

In der gleichen Weise wie unter A wurden Lösungen von Tetrazen in Naphthalin hergestellt. Das Tetrazen wurde nicht weiter gereinigt. Der Verlauf der Kurve ist ein ähnlicher wie bei der vorigen Lösung mit Ausnahme des starken Abfalles bei hohen Konzentrationen (Fig. 6). Dieser entspricht den Erwartungen, da reines Tetrazen in kristallinem Zustand nur eine sehr schwache gelbe Fluoreszenz zeigt. Wie im einzelnen der Mechanismus dieser „Konzentrationslöschung“ im festen Zustand zu verstehen ist, bleibt noch offen. Unverständlich ist auch der Anstieg von τ mit der Konzentration in den beiden Fällen. Die Vermutung, daß er nur vorgetäuscht sei durch überlagertes Streulicht, glauben wir zum mindesten im Falle des Tetrazen, bei dem das Primärlicht sehr leicht weggefiltert werden kann, ausschließen zu dürfen.

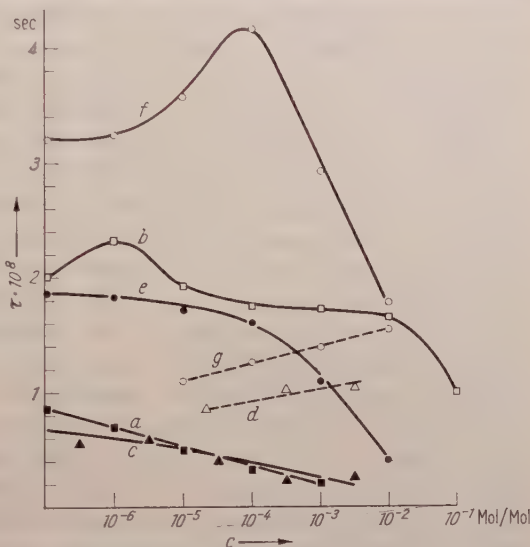


Fig. 7. Abklingzeit fester Lösungen in Anthrazen und Chrysen. a —■— Tetrazen in Anthrazen, Anthrazenemission; b —□— Tetrazen in Anthrazen, Tetrazenemission; c —▲— Pentazen in Anthrazen, Anthrazenemission; d —△— Pentazen in Anthrazen, Pentazenemission; e —●— Tetrazen in Chrysen, Chrysenemission; f —○— Tetrazen in Chrysen, Tetrazenemission; g —○— Tetrazen in Chrysen, Tetrazenemission bei Anregung mit $\lambda = 4358$.

C. Tetrazen in Anthrazen und Pentazen in Anthrazen.

Über dieses klassische Beispiel einer sensibilisierten Fluoreszenz in festem Zustand wurde schon in einer früheren Notiz berichtet [20]. In diesem Zusammenhang seien noch einmal Messungen an dieser Lösung kurz wiedergegeben. Es handelt sich um eine andere Präparatereihe als die in [20] gemessene. Abweichungen in den Diagrammen der beiden Präparatereien beruhen auf Unterschieden im Herstellungsprozeß, die noch zu klären sind (Fig. 7a, b). Die gemischten Substanzen wurden in abgeschmolzenen Glasgefäßen mit möglichst geringem Luftvolumen geschmolzen.

Die Abklingzeit der blauen Emission der Grunds substanz Anthrazen beginnt schon bei außerordentlich geringen Konzentrationen (10^{-7} bis 10^{-6} Molanteilen Tetrazen) abzufallen (Fig. 7a). Das steht im Einklang mit dem spektroskopischen Befund, der einen Intensitätsabfall der blauen Banden bei diesen Konzentrationen aufweist. Er bedeutet, daß schon bei diesen geringen Konzentrationen eine strahlungslose Übertragung der Energie von Anthrazen auf das Tetrazen beginnt.

Die Kurve für die Abklingzeit der gelben Tetrazenfluoreszenz zeigt im Mittel eine wesentlich längere Abklingdauer. Nach geringeren Konzentrationen hin scheint die Abklingzeit anzusteigen. Daß bei sehr niedriger Tetrazenkonzentration die Kurve wieder abfällt, ist in diesem Falle und auch in ähnlichen weiteren Fällen trivial. Die kurzwellige Fluoreszenz der Grunds substanz reicht nämlich mit ihren langwelligen Ausläufern bis ins gelbe Spektralgebiet; da ihre Intensität mit abnehmender Tetrazenkonzentration zunimmt, die gelbe Tetrazenemission dagegen ganz zurücktritt, so mißt man im wesentlichen trotz der Filterung bei sehr kleinen Konzentrationen die kurzlebige blaue Fluoreszenz.

Auch die Lösung von Pentazen in Anthrazen zeigt eine strahlungslose Abwanderung der Energie (Fig. 7c). Der Abfall mit der Konzentration ist etwas schwächer wie beim vorigen Beispiel. Für die Intensitätsabnahme gilt analoges. Die rote Fluoreszenz der Tetrazenmoleküle konnte mit dem benutzten Sekundärelektronenvervielfacher nur bei den höchsten Konzentrationen gemessen werden (Fig. 7d). Die in die Kurve eingetragenen Punkte sind nur als ungefähre Werte zu betrachten. Die Größenordnung der Pentazenabklingzeit scheint danach etwa $1 \cdot 10^{-8}$ sec zu sein, also merklich kürzer als die Tetrazenabklingzeit.

D. Tetrazen in Chrysen.

Ein weiteres Beispiel für die strahlungslose Resonanzübertragung stellt die Lösung von Tetrazen in Chrysen dar. Die etwas längere Abklingdauer der blauen Chrysenbanden läßt die Verkürzung von τ mit zunehmender Tetrazenkonzentration besonders deutlich hervortreten. Auffallend ist an dieser Lösung außerdem die große Abklingdauer des Tetrazen, die im Maximum einen Wert von $4,2 \cdot 10^{-8}$ sec erreicht, also erheblich mehr als andere Tetrazenlösungen. Regt man statt mit 3600 \AA mit längeren Wellen an, so daß die blaue Fluoreszenz nicht auftritt, dann erhält man für τ kleinere Werte (Fig. 7g) und es steigt τ mit der Konzentration an, wie bei den Lösungen von Tetrazen in Naphthalin und Trimethylnaphthalin.

E. Anthrazen und Tetrazen in Phenanthren.

Um die Verhältnisse bei festen Lösungen in einem inaktiven Lösungsmittel zu untersuchen, wurden Anthrazen und Tetrazen zusammen in

Phenanthren gelöst in der Weise, daß alle Präparate die gleiche Anthrazenkonzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ Molanteilen aufwiesen, während die Tetrazenkonzentration variiert wurde. Reines Phenanthren zeigt im Sichtbaren keine Fluoreszenz. Das von uns als Ausgangssubstanz benutzte Phenanthren fluoreszierte stark blau infolge Verunreinigung mit Anthrazen. Das war unbedenklich, da ohnehin 1% Anthrazen zugesetzt wurde. In Fig. 8a, b ist die Abklingzeit der Anthrazen-(a)- und Tetrazen-(b)-Fluoreszenz über der Tetrazenkonzentration aufgetragen. Die Anthrazenfluoreszenz besitzt eine praktisch konzentrationsunabhängige Abklingdauer von etwa $\tau = 6 \cdot 10^{-9}$ sec. Demnach findet keine Energieübertragung durch Resonanz statt. Aus dem gleichen Grunde ist wohl auch die gelbe Tetrazenemission bei geringen Konzentrationen so schwach, daß schon unterhalb von 10^{-4} Molanteilen die langwelligen Ausläufer der blauen Fluoreszenz mit kurzer Abklingdauer die Tetrazenfluoreszenz überdecken und τ verkleinern. Regt man die Substanz mit längeren Wellen an, so daß die Anthrazenemission nicht mehr mit angeregt wird, dann ergibt sich die gestrichelte Kurve für τ (Fig. 8c).

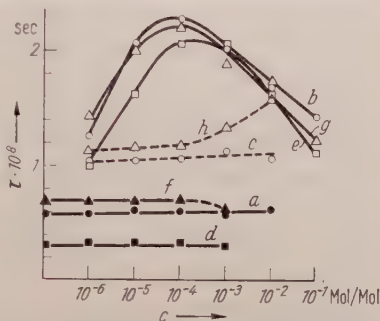


Fig. 8. Abklingzeit fester Lösungen von Tetrazen in Phenanthren, 2,6-Dimethylnaphthalin und 2,3,6-Trimethylnaphthalin. a —●— Tetrazen in Phenanthren, blaue Fluoreszenz; b —○— Tetrazen in Phenanthren, grüne Fluoreszenz; c —--- Tetrazen in Phenanthren, grüne Fluoreszenz, angeregt mit $\lambda = 4358$; d —■— Tetrazen in Dimethylnaphthalin, blaue Fluoreszenz; e —□— Tetrazen in Trimethylnaphthalin, grüne Fluoreszenz; f —▲— Tetrazen in Trimethylnaphthalin, blaue Fluoreszenz; g —△— Tetrazen in Trimethylnaphthalin, grüne Fluoreszenz; h —△--- Tetrazen in Trimethylnaphthalin, grüne Fluoreszenz, angeregt mit $\lambda = 4358$.

F. Tetrazen in 2,6-Dimethylnaphthalin und 2,3,6-Trimethylnaphthalin.

Von den beiden Naphthalinderivaten ist nicht sicher bekannt, ob sie im reinen festen Zustand im Sichtbaren fluoreszieren. Die von uns benutzten beiden Produkte zeigten eine starke blaue Fluoreszenz. Bei Zusatz von Tetrazen beobachtet man die typischen Tetrazenbanden. Die Fig. 8d, f, g, e, h zeigen ein Verhalten der Abklingzeiten ähnlich demjenigen der Mischung von Tetrazen und Anthrazen in Phenanthren. Man ist daher geneigt, die blaue Fluoreszenz ebenfalls einer Verunreinigung — nicht der Grundsubstanz selbst — zuzuschreiben.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Fluorometer, bei dem die Phasendifferenz zwischen der anregenden Strahlung und dem Fluoreszenzlicht elektrisch gemessen wird, ausführlich beschrieben. Durch Transposition der hochfrequenten

Empfangssignale in das Niederfrequenzgebiet wird eine geringe Bandbreite und damit eine hohe Nachweisempfindlichkeit erreicht.

Messungen an einigen Lösungen von fluoreszierenden Farbstoffen zeigen, wie das Vorhandensein einer Sekundärfluoreszenz in Änderungen der Abklingzeit mit der Konzentration zum Ausdruck kommt.

An Mischlösungen von zwei Farbstoffen kann das Auftreten einer strahlungslosen Energieübertragung am Abfall der Abklingzeit mit der Konzentration verfolgt werden. An einigen Beispielen von festen Lösungen wird gezeigt, daß auch dort strahlungslose Energieübertragung bei der sensibilisierten Fluoreszenz eine Rolle spielt. Es scheint aber auch Fälle zu geben, bei denen die Übertragung nur durch Absorption der kürzerwelligen Fluoreszenzstrahlung erfolgt.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Justus Liebig-Hochschule Gießen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. HANLE bin ich für sein förderndes Interesse und für viele wertvolle Ratschläge, die er mir dank seiner reichen Erfahrung auf dem Gebiet der Abklingzeitmessungen mitteilen konnte, zu größtem Dank verpflichtet. Die finanziellen Mittel zum Aufbau der Apparatur verdanke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die für die Arbeit ERP-Mittel bewilligte. Danken möchte ich an dieser Stelle auch Herrn Prof. W. GUNDLACH, Darmstadt, für wertvolle Hinweise beim Aufbau des elektronischen Teils der Apparatur, sowie Herrn Dipl.-Ing. SCHMIDT (Philips), Wetzlar, für Überlassung von Einzelteilen für die Verstärker.

Literatur.

- [1] GAVIOLA, E.: *Ann. Phys.* **81**, 681 (1926). — [2] HANLE, W., u. O. MAERKS: *Verh. dtsch. phys. Ges.* **19**, 40 (1938). — MAERKS, O.: *Z. Physik* **109**, 685 (1938). — [3] KIRCHHOFF, W.: *Z. Physik* **116**, 115 (1940). — [4] SZYMANOWSKI, W.: *Z. Physik* **95**, 440, 450, 460, 466 (1935). — [5] TUMERMANN, L. A., u. W. SZYMANOWSKI: *C. R. Akad. Sci. USSR.* **15**, 323 (1937). — [6] COLLINS, G. B.: *Phys. Rev.* **74**, 1543 (1948). — [7] MARTINSON, O., P. JAACS, H. BROWN and J. W. RUDERMAN: *Phys. Rev.* **79**, 178 (1950). — [8] POST, R. F., and N. S. SHIREN: *Phys. Rev.* **78**, 80 (1950). — [9] KELLEY, G. G., and M. GOODRICH: *Phys. Rev.* **77**, 138 (1950). — [10] ELLIOT, J. O., S. H. LIEBSON, R. D. MYERS and C. F. RAVILIOUS: *Rev. Sci. Instr.* **21**, 631 (1950). — [11] LIEBSON, S. H., and J. O. ELLIOT: *Phys. Rev.* **78**, 65 (1950). — [12] ELLIOT, J. O., S. LIEBSON and C. F. RAVILIOUS: *Phys. Rev.* **79**, 393 (1950). — [13] LIEBSON, S. H., M. E. BISHOP and J. O. ELLIOT: *Phys. Rev.* **80**, 907 (1950). — [14] GALANIN, M. D.: *Akad. Wiss. USSR.* **1948**. — [15] ELLIOT, J. O., and S. H. LIEBSON: *Nucleonics* **10**, 41 (1952). — [16] DUSCHINSKY, F.: *Z. Physik* **81**, 1, 23 (1933). — [17] GAMBURZEFF, G. A.: *Z. Physik* **55**, 533 (1929). — [18] FÖRSTER, TH.: *Z. Elektrochem.* **53**, 93 (1949). — [19] HANLE, W., O. KOTSCHAK u. A. SCHARMANN: *Z. Naturforsch.* **6a**, 202 (1951). — [20] SCHMILLEN, A. u. L., u. K. F. RHODE: *Z. Naturforsch.* (im Erscheinen).

Gießen, Physikalisches Institut.

Quantitatives zur Röntgenverfärbung sensibilisierter KBr-Kristalle.

Von

W. MARTIENSSEN und H. PICK.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. April 1953.)

Ausbeute und Umsatz photochemischer Reaktionen in Kristallen werden wesentlich durch das Vorhandensein eines Sensibilisators bestimmt. Am Beispiel KBr mit KH als Sensibilisator wird der qualitative und quantitative Verlauf einer photochemischen Reaktion durch Röntgenlicht verfolgt. Das Reaktionsprodukt sind Farbzentren. Zu Beginn der Reaktion ergibt sich unabhängig von Nebenbedingungen für die Stabilisierung eines Farbzentruns ein Energiebedarf von 35 eV absorbiertener Röntgenenergie.

§ 1. Der photochemische Prozeß in sensibilisierten Kristallen.

In den letzten Jahren ist eine große Anzahl von Arbeiten über photochemische Reaktionen in Festkörpern entstanden. Allen diesen Arbeiten scheint eins gemeinsam zu sein: Photochemische Reaktionen in kristallinen Stoffen haben nur dann eine nennenswerte Ausbeute, wenn man die Kristalle vorher durch geringe Zusätze geeigneter Stoffe sensibilisiert hat. Mit dieser Sensibilisierung erweitert man den Bereich der photochemischen Empfindlichkeit zu längeren Wellen und erreicht eine hohe Stabilität der Reaktionsprodukte [1]. Eines der bekanntesten Beispiele ist die Sensibilisierung der Silbersalze durch Ag_2S [2]. Im folgenden wird als übersichtlicheres Beispiel die Sensibilisierung von KBr-Kristallen durch KH qualitativ und quantitativ behandelt [3]. Die photochemische Reaktion wird dabei ausgelöst durch Röntgenlicht [4], das im Grundmaterial des Kristalles absorbiert wird. Der Hydridgehalt ist zu klein (einige 10^{-5}), um einen nennenswerten Beitrag zur Absorption zu liefern. Es wird also mit Absicht nur von der stabilisierenden Wirkung des Sensibilisators Gebrauch gemacht, nicht aber von der Erweiterung des Spektralbereichs der Empfindlichkeit.

Der photochemische Elementarprozeß läßt sich wie folgt beschreiben: Die Absorption eines Röntgenquants im Grundmaterial des Kristalles führt zur Bildung von Paaren frei beweglicher Ladungsträger, nämlich Elektronen und Defektelektronen. Beide Ladungsträger können getrennt an geeigneten Gitterstörstellen gebunden werden; sie bilden dann die photochemischen Reaktionsprodukte, in unserem Beispiel Farbzentren und V-Zentren [5] (Fig. 1, oberes Teilbild). Das Farbzentrum entsteht durch ein an einer ausgezeichneten Stelle gebundenes Elektron, das

V-Zentrum durch ein in irgendeiner Form gebundenes Defektelektron. Die Konzentration dieser Reaktionsprodukte bleibt gering; sie sind wenig beständig und neigen zur Rekombination. Zum Beispiel läßt sich durch Belichtung oder Erwärmung der Ausgangszustand wieder herstellen.

Will man stabile Reaktionsprodukte erzielen, so muß man einen der beiden Reaktionspartner durch eine festere Bindung schnell aus der

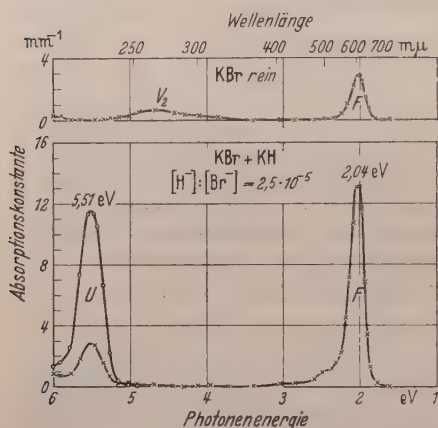


Fig. 1. Das Absorptionsspektrum eines reinen und eines hydrierten KBr-Kristalles nach Durchstrahlung mit Röntgenlicht. (60 kV, 6 mA, W-Antikathode, LINDEMANN-Fenster.)

man erhält *keine* V-Bande. Man hat also eine Elektronenbande, aber keine Defektelektronenbande. Statt dessen wird die Bande U weitgehend abgebaut, die Zahl der aufgebauten F-Zentren entspricht der Zahl der abgebauten U-Zentren. Die Farbzentren erweisen sich jetzt als sehr stabil gegenüber Licht und Wärme. Man kann den Kristall auf $+150^{\circ}\text{C}$ erwärmen, ohne daß ein nennenswerter Bruchteil der Farbzentren ausbleicht; man kann den Kristall an das Tageslicht legen und erhält erst innerhalb von Tagen eine Entfärbung.

Die Deutung dieser Erscheinung ist einfach: Die H^{-} -Ionen haben ihre Bindungselektronen zur Rekombination mit den Defektelektronen abgegeben. Aus den H^{-} -Ionen sind dabei neutrale Atome geworden, deren Absorptionsspektrum außerhalb des Meßbereiches liegt. Die bei der optischen Absorption freigemachten Elektronen haben dann keinen Rekombinationspartner mehr und können ungehindert stabile Farbzentren bilden¹. Erst bei Temperaturen oberhalb $+200^{\circ}\text{C}$ reagieren die

¹ Ein ähnliches Modell wird von HEILAND [Z. Physik **132**, 367 (1952)] zur Diskussion der lichtelektrischen Leitung in ZnO benutzt. HEILAND nimmt an, daß durch Einfang der freien Defektelektronen an Zn^{2+} -Störstellen die Lebensdauer der freien Elektronen (im Leitungsband) vergrößert wird.

Reaktion herausziehen. Das besorgt der Sensibilisator. Am Beispiel des mit KH sensibilisierten KBr-Kristalles läßt sich dieser Vorgang an Hand der Absorptionsspektren verfolgen. Man betrachte das untere Teilbild der Fig. 1. Es zeigt zunächst (kleine Kreise) das Spektrum eines mit KH-Zusatz versehenen KBr-Kristalles: Die mit U bezeichnete Bande bei 5,51 eV. Durchstrahlt man diesen sensibilisierten Kristall mit Röntgenlicht, so erhält man (Kreuzchen) wieder eine Farbzentrenbande, sogar mit einer vielfach vergrößerten Ausbeute, aber

Farbzentren mit den Wasserstoffatomen unter Ausbleichen der Bande F und Rückbildung der Bande U.

Obwohl die Röntgenenergie dem Grundgitter übertragen worden ist, hat also im Endergebnis der Sensibilisator ein Elektron für die Verfärbung hergeben müssen, ebenso als wenn die optische Anregung unmittelbar im Spektralbereich der Sensibilisatorabsorption (U-Bande) erfolgt wäre.

Soweit die qualitativen Beobachtungen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nun die Verfärbung sensibilisierter KBr-Kristalle mit Röntgenlicht quantitativ verfolgt. Gemessen wird die Farbzentrenkonzentration $[F]$ in Abhängigkeit von der Durchstrahlungsdauer t mit Röntgenlicht. Variiert wird die Bestrahlungsstärke b des Röntgenlichtes und die Anfangskonzentration $[U_0]$ an H^- -Ionen im Kristall. Die hier mitgeteilten Messungen beschränken sich zunächst auf eine Temperatur von $+20^\circ\text{C}$. Untersuchungen bei anderen Temperaturen sowie an anderen Substanzen sind im Gang.

§ 2. Quantitative Ergebnisse.

Die Verfärbung von nicht sensibilisierten Kristallen mit Röntgenlicht ist quantitativ zuerst von HARTEN [6] untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit wird die gleiche Versuchsanordnung benutzt. Die Bestrahlungsstärke des Röntgenlichtes wird wieder mit einer eigens für diesen Zweck gebauten Thermosäule ausgemessen. Vor Beginn der Untersuchung wird der im Kristall absorbierte Anteil des auffallenden Röntgenlichtes in Abhängigkeit von der Kristalldicke bestimmt. Bei den benutzten Kristalldicken von etwa 0,25 mm beträgt dieser Anteil ungefähr 50%. Die dadurch bedingte geringe Inhomogenität der Verfärbung in Durchstrahlungsrichtung bleibt bei der Auswertung der Messungen unberücksichtigt.

In Fig. 2 sind aus einer größeren Zahl von Meßreihen drei Verfärbungskurven von Kristallen mit verschiedenem Gehalt an Hydridionen wiedergegeben. Die Bestrahlungsstärke des Röntgenlichtes wurde zunächst konstant gehalten. Die Verfärbungskurven beginnen mit großer

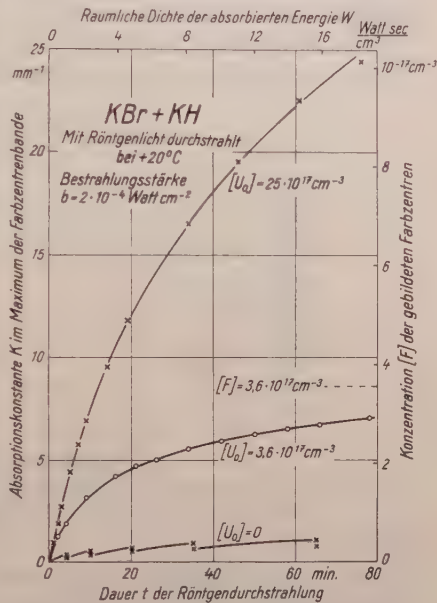


Fig. 2. Die Farbzentrenkonzentration (rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Durchstrahlungsdauer mit Röntgenlicht (untere Teilung), der räumlichen Dichte der absorbierten Energie (obere Teilung) für KBr-Kristalle mit verschiedenem Hydridgehalt $[U_0]$.

Anfangssteigung und scheinen mit zunehmender Durchstrahlungsdauer einem oberen Grenzwert zuzustreben, der um so höher liegt, je größer der Hydridgehalt des Kristalles ist. Die bei vollständigem Abbau der U-Bande zu erwartende Höhe der F-Bande ist in einem Fall durch eine gestrichelte Gerade angedeutet. Die Umwandlung der letzten U-Zentren in F-Zentren erfolgt jedoch erst bei experimentell schwer erreichbaren Durchstrahlungsdauern. — Die unterste Kurve bezieht sich auf einen nicht sensibilisierten Kristall. Die Ausbeute an Farbzentren ist gegenüber den sensibilisierten Kristallen verschwindend klein; noch dazu wird

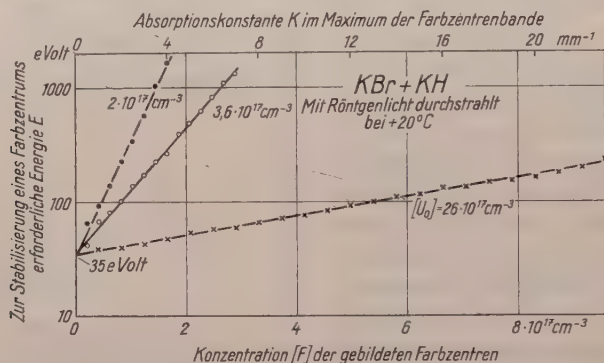


Fig. 3. Energiebedarf zur Stabilisierung eines Farbzentums in Abhängigkeit von der Farbzentrenkonzentration für drei Kristalle mit verschiedenem Hydridgehalt.

der Kristall jeweils beim Ausmessen der Bande F durch das Meßlicht merklich ausgebleicht (Stufen in der Verfärbungskurve).

Auf der oberen Abszissentheilung der Fig. 2 ist die räumliche Dichte der gesamten, nach einer bestimmten Durchstrahlungsdauer im Kristall absorbierten Energie W angegeben. In dieser Darstellung besagen die Verfärbungskurven, daß in einem gegebenen Kristallvolumen zu Beginn der Durchstrahlung für einen bestimmten Betrag der absorbierten Energie sehr viele Farbzentren gebildet werden, während die Absorption eines gleichen Energiebetrages nach längerer Durchstrahlungszeit nur noch eine geringe Zahl weiterer Farbzentren entstehen läßt. Die Steigung der Verfärbungskurven gibt also das Verhältnis der Zahl der neu gebildeten Farbzentren zu der zusätzlich absorbierten Energie, $d[F]/dW$. In Fig. 3 ist das Reziproke davon, der zur Stabilisierung eines Farbzentums erforderliche Energiebetrag $E = dW/d[F]$, in Abhängigkeit von der im Kristall bereits vorhandenen Farbzentrenkonzentration $[F]$ aufgetragen. Es sind drei Meßreihen dargestellt. Man entnimmt dieser Figur folgende Tatsachen:

1. Bei logarithmischer Unterteilung der Ordinate liegen die den Verfärbungskurven entnommenen reziproken Steigungen für jeden Kristall

auf einer Geraden. Damit ergibt sich die Möglichkeit der Extrapolation auf den Beginn der Reaktion. Die verschiedenen Geraden unterscheiden sich durch die anfänglich vorhandene Hydridkonzentration $[U_0]$ des betreffenden Kristalles.

2. Alle Geraden schneiden sich in einem Punkt auf der Ordinate bei $E_0 = 35$ eV. Dieser Schnittpunkt bedeutet: Zu Beginn der Durchstrahlung wird im Mittel für je 35 eV absorbierte Energie ein Farb-

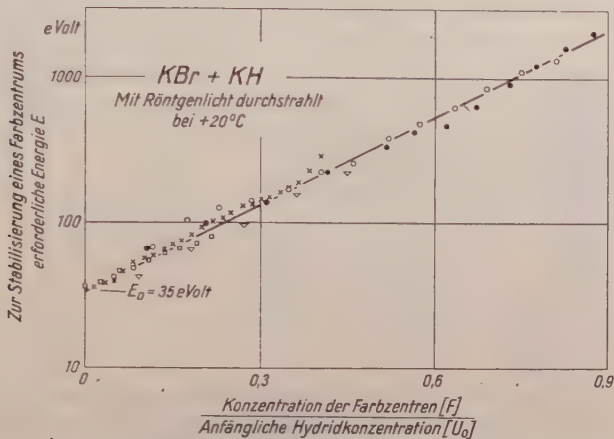


Fig. 4. Energiebedarf zur Stabilisierung eines Farbzenters in Abhängigkeit von dem Verhältnis Farbzentrenkonzentration/anfängliche Hydridkonzentration. Bei den verschiedenen Meßreihen wurden die Bestrahlungsstärke b um einen Faktor 10, die Hydridkonzentration U_0 um einen Faktor 12,5 variiert. Die Bedeutung der Zeichen für die verschiedenen Meßreihen ist die gleiche, wie in Fig. 6. Darüber hinaus gilt für

$$\square [U_0] = 13,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}; \quad b = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}.$$

zentrum gebildet. Dieser Energiebedarf E_0 ist also unabhängig von der anfänglichen Hydridkonzentration $[U_0]$. Man erkennt dieses auch schon in Fig. 2: Die beiden Verfärbungskurven der sensibilisierten Kristalle beginnen mit gleicher Anfangssteigung.

3. Man kann alle Geraden miteinander zur Deckung bringen, indem man auf der Abszisse nicht die Farbzentrenkonzentration $[F]$, sondern das Verhältnis $[F]/[U_0]$ aufträgt. Das ist in Fig. 4 für vier Meßreihen geschehen, von denen eine bei einer um den Faktor 10 kleineren Bestrahlungsstärke aufgenommen ist. Auch diese Meßreihe liefert den gleichen anfänglichen Energiebedarf E_0 . Die zugehörigen Werte der Bestrahlungsstärke b und der Hydridkonzentration $[U_0]$ findet man in der rechten unteren Hälfte der Fig. 6 angegeben.

Diese Ergebnisse gelten nur dann, wenn die anfängliche Hydridkonzentration $[U_0]$ größer als 10^{17} cm^{-3} ist. Sinkt die Sensibilisatorkonzentration unter diesen Wert, so wird die Anfangssteigung kleiner

und kleiner und erreicht schließlich bei einem nicht sensibilisierten Kristall den in der untersten Kurve der Fig. 2 ersichtlichen Wert¹.

Für Hydridkonzentrationen oberhalb $[U_0] \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ lassen sich diese Meßergebnisse in folgender Weise quantitativ formulieren: Die zur Stabilisierung eines Farbzentrums erforderliche Energie E läßt sich erstens als Funktion der F-Zentrenkonzentration angeben:

$$E = \frac{dW}{d[F]} = E_0 \cdot e^{\frac{[F]}{[U_0]}}, \quad (1)$$

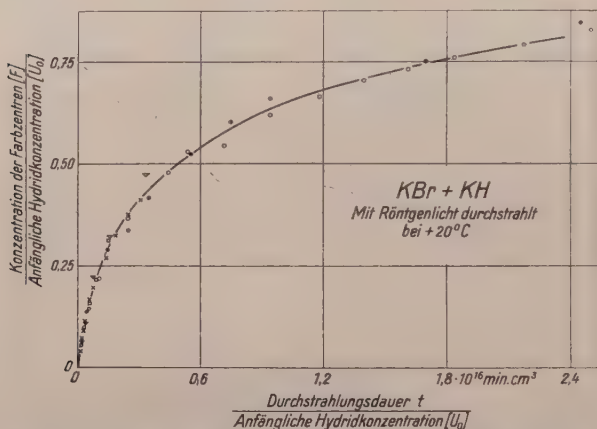


Fig. 5. Zusammenfassende Darstellung verschiedener Verfärbungskurven. Die Bedeutung der Zeichen für die verschiedenen Meßreihen ist die gleiche wie in Fig. 4.

worin $E_0 = 35 \text{ eV}$ und die Zahl $\varepsilon = 4,6$ ist. Da $[U_0] = [U] + [F]$ ist, kann die Gl. (1) auf die Form gebracht werden:

$$E = E_0 \cdot e^{\frac{[F]/[U]}{1 + [F]/[U]}}, \quad (2)$$

Der Energiebedarf E pro Farbzentrum ist dann dargestellt als Funktion von dem jeweils im Kristall vorhandenen Konzentrationsverhältnis der F-Zentren zu den U-Zentren.

An Stelle der Abhängigkeit der Größe E von $[F]$ kann man zweitens den Energiebedarf E auch darstellen in Abhängigkeit von der Dichte der gesamten im Kristall absorbierten Energie W :

$$E = E_0 + \varepsilon \frac{W}{[U_0]}. \quad (3)$$

Diese Beziehung ist mathematisch mit Gl. (1) identisch.

¹ Diese Grenze von 10^{17} cm^{-3} ist dadurch gegeben, daß ein Kristall mit $[U_0] = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ noch die Anfangssteigung des sensibilisierten Kristalles zeigt, ein Kristall mit $[U_0] = 0,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dagegen nur noch eine halb so große Anfangssteigung.

Aus Gl. (1) oder (2) ergibt sich für die Verfärbungskurven (Fig. 2) der Zusammenhang

$$[F](t) = \frac{[U_0]}{\varepsilon} \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{[U_0]} \cdot \frac{\gamma \cdot b}{E_0} \cdot t \right), \quad (4)$$

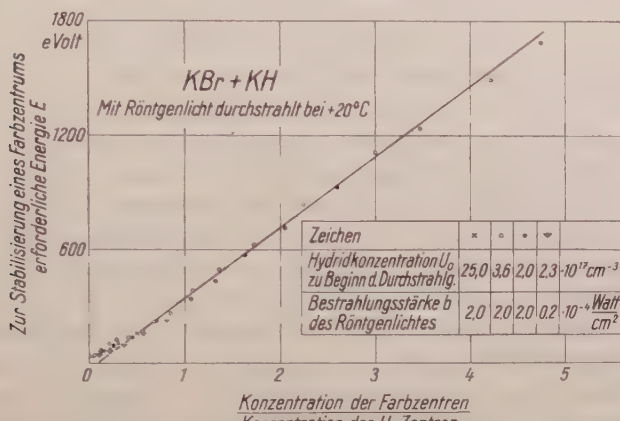


Fig. 6. Energiebedarf zur Stabilisierung eines Farbzentums in Abhängigkeit von dem jeweils im Kristall vorhandenen Konzentrationsverhältnis der F-Zentren zu den U-Zentren.

worin b die Bestrahlungsstärke des Röntgenlichtes und $\gamma \cdot b =$ Absorbierte Strahlungsleistung/Kristallvolumen bedeuten. (Es ist $\gamma b t \equiv W$).

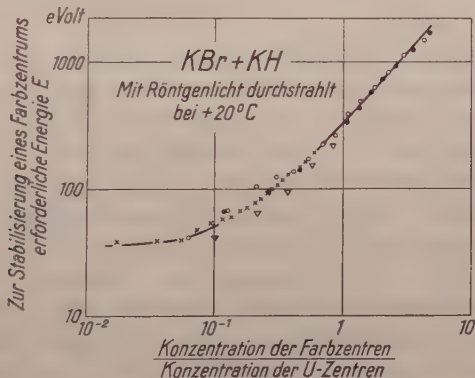


Fig. 7. Wie Fig. 6, jedoch mit logarithmischer Teilung der Koordinaten.

Die beiden oberen Kurven der Fig. 2 sowie die der zusammenfassenden Fig. 5 sind nach dieser Funktion gezeichnet worden.

Die Beziehungen (1) bis (3) geben eine gute Darstellung der Messungen im ganzen Meßbereich. Für Abszissenwerte $[F]/[U] > 0,5$ lassen sich die Meßpunkte durch eine einfachere Beziehung annähern (Fig. 6):

$$E = \beta \frac{[F]}{[U]} - \text{const}, \quad (5)$$

wobei $\beta = 327$ eV und $\text{const} = 35$ eV bedeuten. Erst unterhalb $[F]/[U] = 0,5$ erhält man eine nennenswerte Abweichung der Meßpunkte von der linearen Beziehung (5)¹. Um diesen unteren Bereich deutlicher herauszuheben, wird in Fig. 7 die gleiche Abhängigkeit mit logarithmisch geteilten Koordinaten wiederholt.

§ 3. Diskussion der Meßergebnisse.

Die Absorption des Röntgenlichtes führt zur Bildung einer gleichen Anzahl freier Elektronen und Defektelektronen. Bei mit KH sensibilisierten Kristallen werden zu *Beginn* der Durchstrahlung *sämtliche* freigewordenen Defektelektronen an den Hydridionen gebunden. Eine gleiche Anzahl freier Elektronen wird als Farbzentren festgelegt. Würden nicht alle Defektelektronen von den Hydridionen erfaßt, so wäre nicht zu verstehen, daß der anfängliche Energiebedarf E_0 unabhängig von der Hydridkonzentration und der Bestrahlungsstärke des Röntgenlichtes ist. Eine direkte Rekombination zwischen freiem Elektron und freiem Defektelektron findet also offenbar nicht statt. Der anfängliche Energiebedarf E_0 ist so zu verstehen, daß zur Erzeugung eines freien Paares Elektron—Defektelektron im Mittel je 35 eV verbraucht werden². Das ist etwa das Fünffache der Energie, die man aus der Lage der ersten ultravioletten Eigenabsorption (Abstand Valenzband—Leitungsband) erwarten könnte. Wir vermuten, daß ein großer Teil der Röntgenenergie verloren geht bei der Aufteilung des großen Energiebetrags der absorbierten Röntgenquanten in die kleinen Energieportionen der vielen sekundären Elektronen.

Nach dem Beginn der Durchstrahlung wird der *weitere Verlauf* der Reaktion eindeutig durch das Konzentrationsverhältnis der F-Zentren zu den U-Zentren bestimmt. Jetzt reagieren die Defektelektronen nicht mehr ausschließlich mit U-Zentren, sondern auch mit F-Zentren. Jeder Einfang eines Defektelektrons durch ein F-Zentrum bedeutet den Verlust des F-Zentrums. Dem Prozeß der F-Zentrenbildung tritt dann eine Verlustreaktion entgegen. Je höher die Farbzentrenkonzentration, um so häufiger werden die Verlustprozesse sein. Daher wächst die mittlere zur Stabilisierung eines Farbzentraums verbrauchte Energie mit wachsender Farbzentrenkonzentration an. Der Energieverbrauch für den Einzelprozeß der Paarbildung bleibt zwar der gleiche, mit wachsender Farbzentrenkonzentration entfällt aber auf jeden erfolgreichen Prozeß ein zunehmender Bruchteil von Verlustprozessen. Der Anteil der Verlust-

¹ Die Übereinstimmung der Funktion (2) und (5) wird dadurch hervorgerufen, daß Funktion (2) bei $[F]/[U] = 1,3$ einen Wendepunkt besitzt, an dem für beide Funktionen die Funktionswerte und ihre ersten Ableitungen miteinander übereinstimmen. Dadurch decken sich beide Funktionen in einem größeren Bereich. Bei $[F]/[U] = 3$ erhält man z.B. nach (2) $E = 1058$ eV und nach (5) $E = 1084$ eV.

² Bei Röntgendurchstrahlung von Zimmerluft ist der mittlere Energiebedarf für die Bildung eines Ionenpaares nach den bisher besten Messungen etwa 35 eV.

prozesse wird gegeben sein durch das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß ein freies Defektelektron mit einem F-Zentrum oder mit einem U-Zentrum reagiert, also durch das Konzentrationsverhältnis $[F]/[U]$, im Einklang mit der Gl. (5). Diese einfache Beziehung gilt nur so lange, als $[F]/[U] > 0,5$ ist. Vor Erreichen dieses Konzentrationsverhältnisses gilt ausschließlich die kompliziertere Gl. (2), die auch den anfänglichen Energiebedarf E_0 mitefaßt. Eine genauere Interpretation dieser Gleichung erscheint noch verfrüht.

Diese Betrachtungen gelten für anfängliche Sensibilisatorkonzentrationen $[U_0] > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Wenn dagegen die anfängliche Hydridkonzentration unter 10^{17} cm^{-3} sinkt, treten andere Störstellen im Gitter mit den Hydridionen in Konkurrenz. Dann werden nicht mehr alle Defektelektronen an den U-Zentren gebunden, sondern es treten andere, schwächere Defektelektronenbindungen auf (V-Zentren), die leicht zu einer Rekombination mit den Elektronen neigen. Diese Verluste bedingen eine Verringerung der Anfangssteigung der Verfärbungskurven. Die Grenze $[U_0] \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ besagt, daß die „Reichweite“ der Defektelektronen im KBr sicher größer als 50 Gitterkonstanten ist.

Zusammenfassung.

Am Beispiel KBr + KH wird die Wirkung eines Sensibilisators auf den qualitativen und quantitativen Verlauf einer photochemischen Reaktion behandelt. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

Der Sensibilisator sorgt für den Einfang des Defektelektrons, das zusammen mit einem Elektron bei der optischen Grundgitterabsorption beweglich gemacht wird. Die als Farbzentren gebundenen Elektronen sind dann sehr stabile Reaktionsprodukte. Der quantitative Zusammenhang zwischen Farbzentrenkonzentration, Bestrahlungsstärke, Bestrahlungsdauer und Sensibilisatorkonzentration wird ermittelt. Er läßt sich am einfachsten formulieren für den Energiebedarf zur Stabilisierung eines Farbzentrums. Dieser Energiebedarf ist am Beginn der Reaktion in allen Fällen $E_0 = 35 \text{ eV}$.

Diese Untersuchungen wurden mit Hilfsmitteln ausgeführt, die wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanken.

Literatur.

[1] PICK, H., u. R. W. POHL: Z. Naturforsch. **69**, 360 (1951). — PICK, H.: Z. Elektrochem. **56**, 753 (1952). — MARTIENSSEN, W., u. R. W. POHL: Z. Physik **133**, 153 (1952). — [2] SHEPPARD, S. E., A. P. TRIVELLI and R. P. LOVELAND: J. Franklin Inst. **200**, 51 (1925). — STASIW, O., u. J. TELTOW: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, **1941**, 100. — STASIW, O.: Z. Physik **130**, 39 (1951). — [3] HILSCH, R., u. R. W. POHL: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **46** (1933). — [4] MARTIENSSEN, W., u. H. PICK: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **1952**, 117. — [5] DORENDORF, H.: Z. Physik **129**, 317 (1951). — [6] HARTEN, H.-U.: Z. Physik **126**, 619 (1949).

Göttingen, I. Physikalisches Institut.

Optische und elektrische Eigenschaften von ZnO-Einkristallen mit Zn-Überschuß.

Von

E. SCHAROWSKY*.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 28. Februar 1953.)

Nadelförmige ZnO-Kristalle, die durch Kondensation von ZnO-Dampf bei hohen Temperaturen entstehen, werden in Zn-Dampf bis zu Temperaturen von 1220° C erhitzt. An den so vorbehandelten gelbgefärbten Kristallen werden Absorptions- und Leitfähigkeitsmessungen bei Zimmertemperatur durchgeführt und ihre Zusammenhänge mit der Verfärbungstemperatur untersucht. Orientierende Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Verfärbungsgrade werden im Temperaturbereich von 20 bis 250° C durchgeführt. Die quantitative Auswertung der Absorptions- und Leitfähigkeitsuntersuchungen ergibt, daß die Zusatzabsorption durch einfach ionisierte Störstellen (Zn^+ -Ionen) verursacht wird. Bei hohem Zn-Gehalt sind alle Störstellen dissoziiert.

§ 1. Einleitung.

ZnO ist in den letzten Jahren von verschiedener Seite systematisch als Halbleiter untersucht worden¹. Es nimmt auf Grund seiner chemischen, optischen und elektrischen Eigenschaften offensichtlich eine Stellung zwischen den ausführlich untersuchten Alkalihalogeniden und den auch technisch wichtigen halbleitenden Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems ein.

Da es bisher wohl nur FRITSCH² gelang, reine ZnO-Einkristalle in einer Größe zu züchten, die für Leitfähigkeitsuntersuchungen ausreichten, sind die bisherigen Messungen fast ausschließlich an Sinterproben und dünnen Schichten durchgeführt worden. Da ein Einfluß der polykristallinen Struktur dieser Proben auf die Leitfähigkeitsmessungen zu erwarten ist, schien es wünschenswert, Messungen an Einkristallen auszuführen. Deshalb wurde nach Vorschlägen von Prof. MOLLWO durch G. TISCHER³ am hiesigen Institut ein Verfahren zur Herstellung von ZnO-Einkristallen mit Erfolg ausprobiert. Dieses wurde in der vorliegenden Arbeit weiter entwickelt. An den erhaltenen Kristallen lassen sich auch Absorptionsmessungen durchführen, obwohl ihre geringe Größe das Experimentieren sehr erschwert. Für Unter-

* Erlanger Dissertation.

¹ Literaturzusammenstellung z. B. bei HEILAND, G.: Z. Physik **132**, 354 (1952).

² FRITSCH, O.: Ann. Phys. **22**, 375 (1935).

³ TISCHER, G.: Erlanger Diplomarbeit 1951, unveröffentlicht.

suchungen des HALL-Effekts wird jedoch eine Vergrößerung der Kristallabmessungen notwendig sein.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die ZnO-Einkristalle mit verschieden großem Zn-Überschuß zu versehen und dessen Einfluß auf Lichtabsorption und elektrische Leitfähigkeit experimentell zu bestimmen.

§ 2. Herstellung von ZnO-Einkristallen.

Die ZnO-Einkristalle wurden nach dem von G. TISCHER benutzten Verfahren durch Reaktion von Zn-Dampf mit Luftsauerstoff bei erhöhten Temperaturen und anschließender Kondensation aus der Gasphase hergestellt. Fig. 1 zeigt einen elektrisch geheizten Ofen I, in dessen

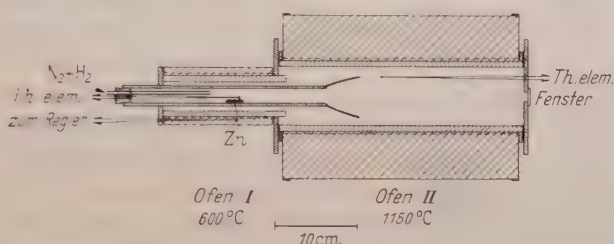


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Herstellung von ZnO-Einkristallen durch Oxydation von Zn-Dampf.

Porzellaneinlegerohr Zink (Merck p. a.) verdampft wurde. Die Temperatur hielt ein elektrischer Regler konstant. Das Rohr wurde von sauerstofffreiem Stickstoff durchströmt, der das Zn in den Reaktionsofen II beförderte. Um eine oberflächliche Oxydation der Zn-Schmelze zu vermeiden, waren dem Stickstoff einige Prozent Wasserstoff beigemischt. Ofen II enthielt ein Gewinderohr aus K-Masse der Staatlichen Porzellanmanufaktur mit Heizwicklung aus Megapyrdracht. Zur Wärmeisolation dienten Schamottekörner. Es ließen sich Temperaturen von maximal 1200°C erreichen. Die Stirnseiten wurden mit Asbestpappe abgeschlossen. Auf das Ende des in den Hochtemperaturofen hineinragenden Rohres wurde ein Porzellantrichter aufgesetzt, an dessen Rand im allgemeinen die Kristallbildung begann. Da die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle mit steigender Temperatur zunahm, war eine möglichst hohe Temperatur im Ofen II vorteilhaft. 1150°C waren über längere Zeit noch zulässig. Die einströmende Stickstoffmenge mußte so eingestellt werden, daß einerseits Diffusion von Sauerstoff in den Ofen I vermieden wurde; andererseits durfte es nicht zu einer Blaswirkung kommen, die das gleichmäßige Kristallwachstum verhinderte. Auch ein zu hoher Zusatz von Wasserstoff unterdrückte die Kristallbildung. Dem Zink-Dampfdruck war dadurch eine Höchstgrenze gesetzt, daß sich bei zu hoher Übersättigung

des ZnO-Dampfes im gesamten Ofenraum mikrokristallines ZnO-Pulver als Nebel bildete. Alle Bedingungen, die zu möglichst großen Kristallen führten, wurden empirisch ermittelt (s. Fig. 1 und 2), sie mußten jedoch sehr konstant gehalten werden, da schon geringe Änderungen das Wachstum unterbrachen. Um dies auch für die relativ kleinen verwendeten Gasströmungsgeschwindigkeiten zu gewährleisten, wurden die Gase den Stahlflaschen durch Nadelventile entnommen und durch Strömungsmesser, wie sie die Fig. 2 zeigt, geleitet: Durch eine auswechselbare Glaskapillare in der Ausströmungsöffnung eines teilweise mit Öl gefüllten T-Rohres wird in dessen Innerem ein Überdruck erzeugt. Dieser kann durch die Steighöhe des Öls in einem nach oben herausgeführten Glasrohr bequem gemessen und durch das Nadelventil reguliert werden.

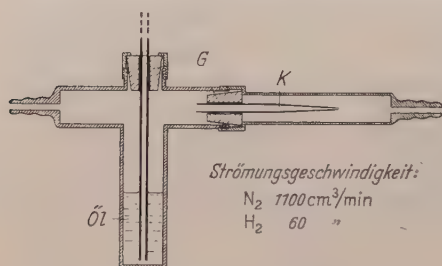


Fig. 2. Gasströmungsmesser für kleine Geschwindigkeiten. K Auswechselbare Glaskapillare; G Gummistopfen.

Die erhaltenen Kristalle waren meist nadelförmig mit oft sehr regelmäßigem sechseckigem Querschnitt. Ihre Länge konnte bis zu 4 cm betragen. Ihre Dicke dagegen kam über einige Zehntelmillimeter nicht

hinaus. Auch langgestreckte blättchenförmige Exemplare traten auf, die meist für die optischen Messungen Verwendung fanden. Alle Kristalle waren klar durchsichtig und zeigten eine glatte Oberfläche. Bei größerem Wasserstoffzusatz während der Kristallbildung trat oft eine leichte Gelbfärbung (s. § 3) auf, im allgemeinen waren die Kristalle jedoch vollkommen farblos.

§ 3. Herstellung eines Zn-Überschusses in ZnO-Einkristallen.

MOLLWO und STÖCKMANN¹ beschrieben ein Verfahren zur Herstellung von zusammengesinterten, gelben, durchscheinenden ZnO-Schichten, an denen unter anderem Absorptionsmessungen durchgeführt wurden. Sie vermuteten, daß für die Gelbfärbung ein Zn-Überschuß verantwortlich zu machen ist². Für eine quantitative Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Gelbfärbung und Zn-Überschuß erschien nun der Versuch einer Verfärbung der ZnO-Kristalle durch Erhitzen im Zn-Dampf zweckmäßig. Diese Methode der Erzeugung eines Metallüber-

¹ MOLLWO, E., u. F. STÖCKMANN: Ann. Physik **6**, 226 (1948).

² E. E. HAHN [J. Appl. Phys. **22**, 855 (1951)] und D. WARSCHAUER (Diss. Univ. of Pennsylvania, Januar 1952) stellten bei einer Oberflächenbearbeitung von ZnO-Sinterproben ebenfalls eine Gelbfärbung fest, deren Zusammenhang mit einem Zn-Überschuß nicht näher diskutiert wurde.

schusses wird besonders bei Alkalihalogenidkristallen seit langem verwendet und ist vor allem von MOLLWO¹ und RÖGENER² eingehend untersucht worden.

Ein etwa 7 cm langes und 0,8 cm weites Quarzrohr enthielt neben den zu verfabrenden Kristallen etwas im Vakuum hineindestilliertes Zn. Diese Ampulle wurde an einem beim Abschmelzen gebildetem Häckchen mit einem dünnen Chromnickeldraht in einen elektrischen Ofen gehängt. Der Ofen stand senkrecht und war ähnlich dem Ofen II der Fig. 1 gebaut. Seine Temperatur wurde mit einem Pt-Pt Rh-Thermoelement an der Stelle des Quarzröhrchens gemessen. Oberhalb 800°C wurden die Kristalle stets 1 Std lang behandelt, bei niedrigeren Temperaturen betrug die Versuchszeit bis zu 10 Std. Um bei langsamer Abkühlung der Proben eine Kondensation des Zn-Dampfes auf den Kristallen zu vermeiden, wurde das Quarzröhrchen zunächst nur bis zum unteren Rand der Ofenabdeckung hochgezogen. Dadurch schlug sich der überschüssige Zn-Dampf vollständig an der zuerst abkühlenden Spitze der Ampulle nieder. Es zeigte sich, daß besonders bei höheren Temperaturen die ZnO-Kristalle bei der Verfärbung im Vakuum oberflächlich rau wurden oder sogar vollständig verdampften. Stickstoff als Schutzgas (1 Atm bei 20°C) setzte die Verdampfungsgeschwindigkeit so weit herab, daß die Absorptionsmessungen nicht durch Oberflächenrauigkeiten gestört wurden.

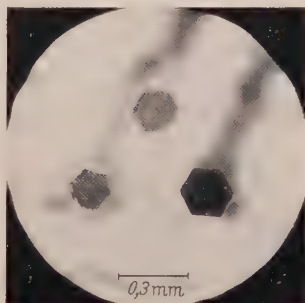


Fig. 3. Drei senkrecht zur c-Achse gesplattene ZnO-Kristallnadeln mit verschiedenem Zn-Überschuß. Die Farben der drei Kristalle sind tief rotbraun, hellgelb und farblos.

§ 4. Messung der Lichtabsorption.

Die oberhalb 800°C im Zn-Dampf behandelten Kristalle zeigten bei Zimmertemperatur eine mit wachsender Verfärbungstemperatur zunehmende Gelbfärbung ohne Trübung, die im gesamten Kristallquerschnitt homogen verteilt war und durch Erhitzen an Luft wieder vollständig beseitigt werden konnte. Fig. 3 zeigt eine Aufnahme der Querschnittflächen von drei verschieden verfärbten Kristallnadeln. Die Messung der Absorption der verfärbten Kristalle wurde mit doppelt spektral zerlegtem Licht (Wolframlampe) und Sekundärelektronen-Vervielfacher (Fabrikat Dr. Maurer) durchgeführt. Um eine möglichst große Lichtintensität zu erreichen und Farbfehler bei einer Spaltabbildung auf dem Kristall zu vermeiden, war dieser direkt auf einem

¹ MOLLWO, E.: Z. Physik **85**, 56 (1933).

² RÖGENER, H.: Ann. Phys. **29**, 386 (1937).

0,05 mm breiten und 4 mm langen Austrittsspalt des Doppelmonochromators (Fabrikat Leiss, ältere Bauart) befestigt. Zur Messung der Durchlässigkeit wurde wahlweise der Spalt mit dem Kristall oder ein

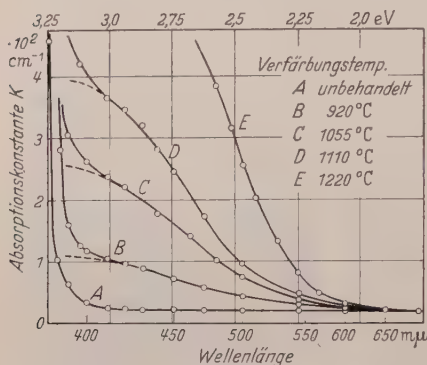


Fig. 4. Absorptionsspektrum von ZnO mit Zn-Überschuß.

Einige Beispiele der gemessenen Absorptionsspektren zeigt Fig. 4. Kurve A gibt den Verlauf der Absorptionskonstanten für unverfärbte ZnO-Kristalle. Dabei ist durch Vergleichsmessung zweier verschieden dicker Kristalle die Reflexion bereits ausgeschaltet worden. Die Lage

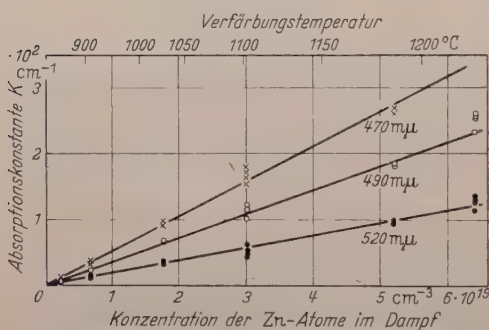


Fig. 5. Abhängigkeit der Absorptionskonstanten von der Konzentration der Zn-Atome im Dampf für drei verschiedene Wellenlängen.

der Kurve A steht in Übereinstimmung mit der von MOLLWO¹ an dünnen ZnO-Schichten gemessenen Eigenabsorptionskante bei $\lambda = 385 \text{ m}\mu$. Kurven B, C, D und E sind an Kristallen mit verschiedenem Verfärbungsgrad gemessen. Zur Bestimmung der Absorptionskonstanten für eine bestimmte Wellenlänge wurde der Wert der Absorptionskonstanten in dem praktisch horizontalen Ausläufer im Gebiet größerer Wellenlängen von jedem gemessenen Wert abgezogen (in Fig. 4 bereits geschehen). Diese Korrektur beruht auf der Annahme einer wellenlängenunabhängigen Zusatzextinktion z.B. infolge einer Streuung an den doch etwas rauen Oberflächen verfärbter Kristalle. Ob zusätzlich im langwelligen Spektralgebiet eine echte Absorption, beispielsweise durch freie Elektronen, auftritt, konnte nicht entschieden werden. In Fig. 5 sind

¹ MOLLWO, E.: Reichber. Phys. 1, 1 (1944).

die korrigierten Absorptionskonstanten für drei verschiedene Wellenlängen als Funktion der Dampfdichte des zur Verfärbung benutzten Zn-Dampfes aufgetragen. Für die Dampfdichte ist als Einheit die Konzentration der Zn-Atome im Dampf gewählt. Die Meßpunkte liegen in allen Fällen mit guter Näherung auf Geraden. Da die Absorptionskonstanten direkt als Maß für die Konzentration der absorbierenden Zentren im Kristall angesehen werden können, ist das Verhältnis

$$\beta = \frac{\text{Konzentration der absorbierenden Zentren}}{\text{Konzentration der Zn-Atome im Dampf}}$$

im gemessenen Temperaturbereich konstant.

Die Form der von MOLLWO und STÖCKMANN¹ gemessenen Absorptionskurve einer gelb gefärbten ZnO-Sinterschicht stimmt weitgehend mit den in Fig. 4 wiedergegebenen Kurven überein.

§ 5. Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die spezifische Leitfähigkeit von ZnO und ihre Temperaturabhängigkeit ist schon oft an Sinterproben, gepreßtem Pulver, dünnen Schichten und auch Einkristallen gemessen worden². Dabei lassen sich experimentell zwei Temperaturgebiete unterscheiden: Bis etwa 500°C hängt die Leitfähigkeit σ von der Vorgeschichte der Probe ab und steigt exponentiell mit der Temperatur, und zwar um so stärker, je geringer σ bei einer beliebigen, aber festen Temperatur ist. Für höhere Temperaturen ist der Anstieg von $\log \sigma$ mit dem Kehrwert der absoluten Temperatur ebenfalls linear, jedoch steiler. Außerdem zeigen sich hier anscheinend bei verschiedenen Proben kaum Unterschiede in den Absolutwerten.

In der vorliegenden Arbeit wurden nur Einkristalle zu Leitfähigkeitsmessungen verwendet. Dabei interessierte vor allem der Einfluß der in § 3 beschriebenen Behandlung im Zn-Dampf. Saubere Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen werden gewöhnlich mit Spannungssonden durchgeführt. Diese Methode konnte, wie anfänglich versucht, nicht angewendet werden. Die Festigkeit der Nadelkristalle war so gering, daß mit einer aufgedrückten Platindrahtsonde kein zuverlässiger Kontakt erzielt werden konnte. So war die Wahl der Elektroden von entscheidendem Einfluß: Kolloidale Graphitlösung (Hydrokollag der Firma Degussa) führte zu starken Gleichrichtereffekten. Eingebrennte Glanzplatinlösung erzeugte zwar einen guten elektrischen Kontakt, gab den Kristallen aber schon bei kleinsten Erschütterungen nicht genügenden Halt. Flüssige Hg-Elektroden oder Woodsches Metall³ benetzten den Kristall nicht

¹ MOLLWO, E., u. F. STÖCKMANN: l. c.

² Zusammenfassung bei STÖCKMANN, F.: Z. Physik **127**, 563 (1950). Ferner WEISS, H.: Z. Physik **132**, 335 (1952); TISCHER, G.: l. c.

³ O. FRITSCH (l. c.), benutzte Woodsches Metall für Einkristallmessungen.

ausreichend und lieferten keine reproduzierbaren Ergebnisse. So wurden schließlich die Kristallenden in flüssige Galliumtropfen getaucht, die in zwei Wolframblechrinnen lagen, an die die Stromzuführungen angeschweißt waren. Flüssiges Ga (Schmelzpunkt 29°C) läßt sich bequem auf Zimmertemperatur unterkühlen und benetzt gut.

Für die Messungen wurden möglichst gleichmäßig gewachsene Kristallnadeln herausgesucht. Ihre Länge und Breite konnte bis auf etwa 10% genau unter dem Mikroskop bestimmt werden. Batterie,

Kristall und Strommesser (Ruhstrat-Spiegelgalvanometer ESG, Empf. $2 \cdot 10^{-8}$ Amp/Skt.) waren in Reihe geschaltet. Fig. 6 gibt zwei Beispiele

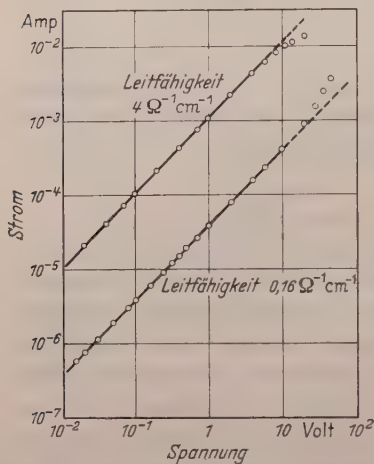


Fig. 6. OHMSches Gesetz für zwei ZnO-Kristalle mit verschiedener Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. [Spannungen unter 1 V wurde mit einem Elektrometervverstärker FH 408 (Frieske & Höpfner) gemessen.]

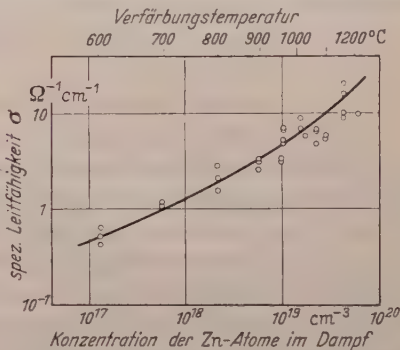


Fig. 7. Zusammenhang zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Zn-Dampfdichte (bzw. Verfärbungstemperatur) an verfärbten ZnO-Kristallen bei Zimmertemperatur.

für die Stromspannungsabhängigkeit über mehrere Größenordnungen von Kristallen mit verschiedener Leitfähigkeit. Der gemessene Zusammenhang ist unabhängig von der Stromrichtung. Die bei Leitfähigkeitsmessungen angelegten Spannungen wurden stets so niedrig gewählt, daß keine Abweichungen von der OHMSchen Geraden auftraten. Diese beruhten auf reversiblen Temperatureffekten (§ 6).

Die Leitfähigkeiten unverfärbter Kristalle lagen zwischen 2 und $7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu zeigen gut durchoxydierte, dünne ZnO-Schichten im Dunkeln unmeßbar kleine Leitfähigkeiten¹.

Eine Temperung dieser Kristalle während 20 Std bei 1000°C und 30 Atm Sauerstoffdruck² führte bei anschließender, langsamer Abkühlung nur zu geringfügigen Leitfähigkeitserniedrigungen, die maximal eine Größenordnung betrugen. FRITSCH³ gelang eine Herabsetzung der Leitfähigkeit von ZnO-Nadelkristallen um mehrere

¹ MOLLWO, E.: Ann. Physik **6**, 230 (1948).

² Versuchsapparatur nach HILSCH, R.: Ann. Phys. **29**, 407 (1937).

³ FRITSCH, O.: l. c.

Größenordnungen nur durch Temperung in O_2 bei hohen Temperaturen und anschließendes schnelles Abschrecken.

Bei gelb gefärbten Kristallen war durch bloßes Erhitzen an Luft nicht nur, wie beschrieben, eine Entfärbung, sondern auch eine beträchtliche Herabsetzung der Leitfähigkeit zu erreichen.

Fig. 7 zeigt den gemessenen Zusammenhang zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Verfärbungstemperatur bzw. der zugehörigen Zn-Dampfdichte. Trotz der starken Streuung der Meßpunkte ist ein deutliches Ansteigen der Leitfähigkeit mit wachsendem Zn-Dampfdruck ersichtlich. Bei vorsichtiger Abschätzung dürfte der Fehler in Längen-, Querschnitts- und Widerstandsmessung 25% nicht übersteigen. Da jedoch wesentlich größere Abweichungen auftreten, muß diesen eine Eigenschaft der Kristalle selbst zugrunde liegen. Nach vorläufigen Ergebnissen könnte die erhebliche Streuung durch mehr oder weniger schlecht leitende, dünne Oberflächenschichten verursacht werden. Bis zu Temperaturen von etwa $800^\circ C$ waren die Kristalle nach der Zn-Dampfbehandlung praktisch farblos. Obwohl also eine deutliche Vergrößerung der Leitfähigkeit auftrat, konnte eine Veränderung der Absorption noch nicht gemessen werden. (In diesem Temperaturbereich darf der Ausdruck „Verfärbungstemperatur“ also nicht wörtlich aufgefaßt werden.) Bei $600^\circ C$ stellte sich der Endwert der Leitfähigkeits-erhöhung erst nach zehnstündiger Behandlung ein.

Bei einer schnellen Abkühlung der Quarzampullen nach der Verfärbung lagen die Leitfähigkeiten stets etwas höher als bei langsamer Abkühlung. Befanden sich die Kristalle nicht in Stickstoff, sondern im Vakuum, so traten noch stärkere Streuungen als in der Darstellung der Fig. 7 (vorwiegend zu kleineren Werten) auf.

§ 6. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

In den bisherigen experimentellen Arbeiten über das elektrische Verhalten von ZnO wurden fast nur Proben verwendet, deren Leitfähigkeit unter $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ lag. Da durch die beschriebene Behandlung im Zn-Dampf bequem Leitfähigkeiten von $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und darüber erreicht werden konnten, lag es nahe, mit diesen verfärbten Kristallen auch einige orientierende Messungen über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit auszuführen. Dabei befand sich der Kristall in einem elektrisch geheizten Ofen, dessen Temperatur ein Thermoelement anzeigte. Die Meßanordnung war die gleiche wie bei Zimmertemperatur. Der Temperaturbereich beschränkte sich auf das Gebiet von $20^\circ C$ bis etwa $250^\circ C$, da das Ga oberhalb dieser Temperatur mit verschiedenen verwendeten Metallunterlagen (Mo, Cu, Messing) eine flüssige Legierung bildet. Die Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten betrugen etwa 5° pro min.

Fig. 8 zeigt einige Beispiele für verschiedene Leitfähigkeiten, also unterschiedliche Verfärbungsgrade. Im Bereich niedriger Leitfähigkeiten

haben die Meßkurven den bekannten Verlauf: Der Logarithmus der Leitfähigkeit nimmt praktisch proportional mit dem Kehrwert der absoluten Temperatur zu. Die Steigungen der Geraden für die Kristalle 1 und 2 sinken mit zunehmender Leitfähigkeit bei fester Temperatur. Dieser bekannte als MEYERSche Regel bezeichnete Zusammenhang ist am ZnO schon verschiedentlich mit befriedigender Übereinstimmung gemessen worden¹. Mit diesen Messungen stimmen auch die Steigungen

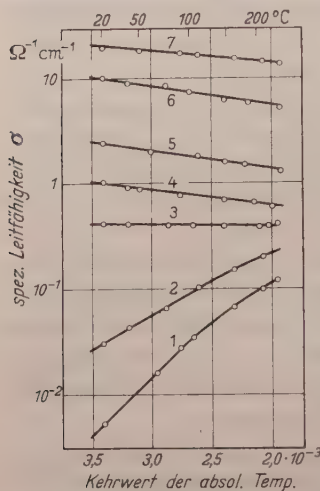


Fig. 8. Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Messungen bei steigender und fallender Temperatur liefern das gleiche Ergebnis.

der Geraden 1 und 2 befriedigend überein. Für höhere Leitfähigkeiten (Kristalle Nr. 4 bis 7) ändert jedoch die Temperaturabhängigkeit ihr Vorzeichen. Diese Geraden laufen außerdem praktisch parallel, obwohl die Leitfähigkeiten bei fester Temperatur um über eine Größenordnung variieren. Im Zwischengebiet bei ungefähr $\sigma = 0,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bleibt die Leitfähigkeit im gemessenen Temperaturbereich praktisch konstant. Beim Eintauchen der Kristalle in flüssige Luft sank die Leitfähigkeit der Proben 2 und 1 auf $5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. unmeßbar kleine Werte. Die Leitfähigkeiten der Kristalle 4 bis 7 durchliefen beim Abkühlen Maxima, die, mit wachsendem Verfärbungsgrad abnehmend, um 60 bis 25% höher lagen als die Werte bei 20°C. Bei -183°C waren die Leitfähigkeiten wieder auf durchschnittlich 50% des Wertes bei Zimmertemperatur abgesunken. Im Zwischengebiet

(Probe 3) lag das Maximum nur um 5% höher. Bei -183°C besaß die Leitfähigkeit jedoch auch etwa die Hälfte des Zimmertemperaturwertes.

§ 7. Diskussion.

Nach allgemeiner Auffassung wird die Leitfähigkeit im ZnO durch stöchiometrisch überschüssiges Zn erzeugt, das in verschiedener Weise im Kristall untergebracht sein kann. Von diesem Zn werden durch thermische Anregung Elektronen abgespalten, die eine Elektrizitätsleitung ermöglichen ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^+ + e^-$). Bei Temperaturen unter etwa 500°C werden die Elektronen vorwiegend von dem eingebauten Zn-Überschuß geliefert, dessen Größe und Zustand von der Vorgeschichte abhängt. Im Gebiet über 500°C überwiegt dagegen ein Prozeß der möglicherweise mit der Dissoziation des gesamten ZnO-Gitters zusammenhängt.

¹ MEYER, W., u. H. NELDEL: Z. techn. Phys. **18**, 588 (1937). — FRITSCH, O.: I. c. — STÖCKMANN, F.: I. c. — WEISS, H.: I. c. — TISCHER, G.: I. c.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (Fig. 8) macht die Annahme notwendig, daß nur für Leitfähigkeiten bis etwa $0,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur die Dissoziation des Zinküberschusses mit anwachsender Temperatur zunimmt. Bei höheren Leitfähigkeiten, also größerem Zn-Gehalt, ist dagegen anzunehmen, daß das eingebaute Zn bereits bei Zimmertemperatur vollständig in Ionenform vorliegt. Hier nimmt nämlich die Leitfähigkeit im untersuchten Bereich mit wachsender Temperatur — offenbar infolge der temperaturabhängigen Elektronenbeweglichkeit — einheitlich ab. Als Absorptionszentren kommen demnach wohl nur Zn^+ -Ionen in Frage. (Zn^{++} -Ionen sind nach den lichtelektrischen Untersuchungen von MOLLWO und STÖCKMANN als sehr unwahrscheinlich anzusehen.) Ein Vergleich der optisch bestimmten Absorptionszentrenzahl mit der Zahl der Leitfähigkeitselektronen soll diese Annahme über die Natur der Absorptionszentren rechtfertigen.

Nach dem gewählten Modell müßte die Konzentration der Absorptionszentren gleich der Konzentration der Leitungselektronen sein.

In Fig. 4 war das Absorptionsspektrum für vier verschiedene Verfärbungsgrade dargestellt. Subtrahiert man von den Kurven *B*, *C* und *D* den Verlauf der Absorptionskonstanten *K* für den farblosen Kristall (*A*), so ergeben sich annähernd die gestrichelten Kurven, die man als Teil einer Absorptionsbande in Resonanzkurvenform ansehen kann. Das Maximum der Bande liegt bei etwa 3,2 eV, die Halbwertsbreite beträgt ziemlich genau 1 eV. Nun gilt nach der Dispersionstheorie für die Konzentration der Absorptionszentren c_A einer solchen Bande

$$c_A = \text{const} \cdot K_{\text{max}} \cdot H, \quad (1)$$

wobei K_{max} die Absorptionskonstante im Bandenmaximum in cm^{-1} und *H* die Halbwertsbreite der Bande in eV bedeuten. Mit der Brechzahl des ZnO, $n = 2$, ergibt sich für die Konstante ein Wert von $7,3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2} (\text{Wattsec})^{-1}$ unter folgenden Voraussetzungen: 1. Für die absorbierenden Teilchen beträgt der Entelektrisierungsfaktor $\frac{1}{2}$, 2. die Oszillatorenstärke hat den Wert 1. Das bedeutet, die an dieser Stelle des Spektrums wirkenden Resonatoren besitzen keine weitere Absorptionsbande.

Andererseits ist die spezifische Leitfähigkeit

$$\sigma = c_e \cdot e \cdot v. \quad (2)$$

c_e = Elektronenkonzentration, e = Elementarladung, v = Elektronenbeweglichkeit. In Tabelle 1 sind c_A und c_e für die vier in Fig. 4 gezeigten Kristalle nach den Gln. (1) und (2) berechnet. Dabei sind als Leitfähigkeiten die zu den betreffenden Verfärbungstemperaturen gehörigen Werte aus Fig. 7 verwendet; die Beweglichkeit wurde bei Zimmertemperatur zu $30 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ angenommen¹.

¹ Zusammenstellung der bisher am ZnO gemessenen Elektronenbeweglichkeiten bei H. WEISS, l. c.

Tabelle 1. Konzentration der ZnO-Moleküle im Kristall $c_{\text{ZnO}} = 4,05 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.
Elektronenbeweglichkeit $v = 30 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$.

	Kristallbezeichnungen (s. Fig. 3)			
	B	C	D	E
Verfärbungstemperatur in °C. . . .	920°	1055°	1110°	1220°
Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	3	6	9	16
Maximale Absorptionskonstante K_{max} in cm^{-1}	90	240	390	940
Konzentration c_{Zn} der Zn-Atome im Dampf in cm^{-3}	$7,2 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{19}$	$3,1 \cdot 10^{19}$	$6,1 \cdot 10^{19}$
Konzentration c_A der Absorptions- zentren im Kristall in cm^{-3}	$6,6 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$2,8 \cdot 10^{18}$	$6,8 \cdot 10^{18}$
Konzentration c_e der Leitfähigkeits- elektronen im Kristall in cm^{-3} . .	$6,3 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{18}$	$1,9 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{18}$
Löslichkeit $\beta = c_A/c_{\text{ZnO}}$	0,09	0,08	0,09	0,11
Zn-Gehalt c_A/c_{ZnO}	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Berücksichtigt man noch, daß die Beweglichkeit bei Zunahme der Störstellenkonzentration möglicherweise abnimmt¹, so ist die Übereinstimmung von c_A und c_e jedenfalls größenordnungsmäßig befriedigend. In Tabelle 1 ist ferner das in § 4 definierte Konzentrationsverhältnis β eingetragen. Wenn man die vollständige Dissoziation des Zn-Überschusses berücksichtigt, kann danach etwa 10% der im Zn-Dampf befindlichen Metallatomkonzentration im ZnO-Kristall gelöst werden. In der letzten Zeile ist das Verhältnis der Zn-Überschußkonzentrationen zur Konzentration der ZnO-Moleküle im Kristall gebildet. Es erreicht bei einer Verfärbungstemperatur von 1220°C nur einen Wert von noch nicht 0,02%.

Beim Lösen verfärbter ZnO-Kristalle in HCl sollte durch das überschüssige Zn Wasserstoff entstehen. War die Verfärbungstemperatur 1050°C, so müßte bei einem ZnO-Kristall mit etwa $2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ Volumen etwa 10^{-2} mm^3 Wasserstoff bei Atmosphärendruck gebildet werden. Tatsächlich wurde keinerlei Gasentwicklung beobachtet, obwohl Gasblasen mit einer Größe von 10^{-5} mm^3 unter dem Mikroskop noch deutlich hätten festgestellt werden können. Die verwendete konzentrierte Salzsäure war zuvor mit Wasserstoff gesättigt.

Mit reaktionskinetischen Ansätzen konnten die experimentellen Ergebnisse der Leitfähigkeitserhöhung dünner ZnO-Schichten durch Licht und Elektronenbestrahlung befriedigend erklärt werden², jedoch ist das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form mit konzentrationsunabhängigen Konstanten bekanntlich nicht in der Lage, die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten, d.h. die MEYERSche Regel, zu deuten. Das schließt aber keineswegs die Annahme einer vollständigen

¹ HAHN, E. E.: l. c.

² MOLLWO, E., u. F. STÖCKMANN: Ann. Physik **6**, 240 (1948). — HEILAND, G.: l. c. — WEISS, H.: l. c.

Dissoziation im reaktionskinetischen Sinne bei hohen Konzentrationen und dort verschwindenden Abtrennarbeiten aus.

Ein Vergleich der Kurvenschar der Fig. 7 zeigt eine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Messungen am Si, Ge und grauen Sn, wie sie z. B. von PEARSON und BARDEEN¹, PUTLEY² und BUSCH, WIELAND und ZOLLER³ veröffentlicht worden sind, besonders, wenn man den qualitativ beschriebenen Verlauf bis zur Temperatur der flüssigen Luft mit berücksichtigt. Auch bei diesen halbleitenden Elementen wird im Gebiet hoher Leitfähigkeit der Verlauf der Kurven durch eine vollständige Dissoziation der Fremdzusätze gedeutet. Für die Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wird die Änderung der Elektronenbeweglichkeit verantwortlich gemacht. Eine eingehende Diskussion der Verhältnisse beim ZnO kann erst erfolgen, wenn die Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und HALL-Effekt genauer und in einem größeren Temperaturbereich an Einkristallen gemessen worden ist. Doch wird sie wohl an die Deutungen anschließen, die die Eigenschaften der Elemente der 4. Gruppe bisher erfahren haben.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Anordnung zur Herstellung von ZnO-Einkristallen durch Oxydation von Zn-Dampf im Luftsauerstoff beschrieben. Mit ihr werden beispielsweise bei einer Oxydationstemperatur von 1150° C vorwiegend farblose hexagonale Kristallnadeln von einer Länge bis zu 4 cm erhalten. Die Herstellung gelingt um so besser, je höher die Oxydationstemperatur ist.

2. Durch Erhitzen im Zn-Dampf kann in den Kristallen ein Zn-Überschuß eingebaut werden, der bei Erhitzungstemperaturen oberhalb 800° C eine sichtbare Gelbfärbung hervorruft. Das Absorptionsspektrum verfärbter Kristalle zeigt eine von der Eigenabsorption des Grundgitters teilweise überdeckte Bande. Das Bandenmaximum liegt vermutlich bei etwa 3,2 eV, die Halbwertsbreite beträgt dann 1 eV. Die aus der Absorptionsbande bestimmte, im Kristall gelöste Zn-Konzentration beträgt für alle Temperaturen ungefähr 10% der Zn-Konzentration des den Kristall umgebenden Dampfes.

3. Die unverfärbten Kristalle zeigen im Durchschnitt eine Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dafür wird ein durch die Herstellungsbedingungen verursachter Zn-Überschuß verantwortlich gemacht. Durch Erhitzen im Zn-Dampf kann die Leitfähigkeit bis etwa $20 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gesteigert werden. Kristalle mit Leitfähigkeiten von $\sigma \leq 0,4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur zeigen eine Temperaturabhängigkeit von σ , die

¹ PEARSON, G. L., u. J. BARDEEN: Phys. Rev. **75**, 865 (1949).

² PUTLEY, E. H.: Proc. Phys. Soc. Lond. **62**, 284 (1949).

³ BUSCH, G., J. WIELAND u. H. ZOLLER: Helv. phys. Acta **24**, 49 (1951).

der bekannten MEYERSchen Regel folgt. Kristalle mit höheren Leitfähigkeiten bei Zimmertemperatur zeigen im untersuchten Temperaturbereich von 20 bis 250° C ein Verhalten, das dem der Metalle ähnlich ist: Mit wachsender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit für alle größeren Zn-Zusätze praktisch in gleicher Weise ab.

4. Die zusätzliche Lichtabsorption wird durch einfach ionisierte Störstellen (Zn^+ -Ionen) verursacht. Diese Annahme wird durch die angenäherte Übereinstimmung der Konzentration der Absorptionszentren mit der Konzentration der Leitfähigkeitselektronen gerechtfertigt. Bei hohen Leitfähigkeiten sind alle überschüssigen Zn-Atome einfach ionisiert.

Herrn Professor E. MOLLWO möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine Unterstützung und sein stets förderndes Interesse aufrichtig danken.

Erlangen, Institut für Angewandte Physik.

Ein Beitrag zur Messung der Sekundärelektronenemission.

Von

H. GOBRECHT und F. SPEER.

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 10. April 1953.)

Eine Analyse der Fehlermöglichkeiten bei der Messung der Sekundärelektronenausbeute zeigt unter anderem, daß ein Teil der durch die Geometrie des Elektronenstrahlensystems bedingten Fehler durch geeignete Potentialverhältnisse ausgeschaltet werden kann. Die Bedeutung der am Sekundärstrahler adsorbierten H_2O -Schichten wird diskutiert.

In einer ausführlichen Überlegung werden neuartige Gegenspannungskurven im Zusammenhang mit der Bestimmung des reflektierten Sekundäranteils vollständig gedeutet. Es wird eine Näherungsmethode zur Bestimmung des Anteils der reflektierten Elektronen an der gesamten Sekundärausbeute ohne Rücksicht auf die Austrittsrichtungen und ihre räumliche Verteilung angegeben. Hierzu ist Voraussetzung, daß die kugelförmige Auffangelektrode und der Sekundärstrahler aus dem gleichen Material bestehen. Für Chromnickel ergibt sich bei der Primärspannung 1000 V ein reflektierter Sekundäranteil von 22%.

Einleitung.

Die Sekundärelektronenemission (SE-Emission) fester Körper gehört trotz der recht speziellen Fragestellung auch heute noch, über 50 Jahre nach der Entdeckung dieser physikalisch und technisch bedeutenden Erscheinung, zu den aktuellen Forschungsaufgaben der Physik.

Der Grund hierfür ist hauptsächlich in den Schwierigkeiten zu suchen, die sich einer befriedigenden quantitativen Deutung aller mit der SE-Emission zusammenhängenden Beobachtungen bisher entgegengestellt haben.

Dies liegt nicht zuletzt an der oft nur geringen Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren. Wir haben uns deshalb zunächst die Aufgabe gestellt, die Methodik der Ausbeutemessung kritisch auf prinzipielle Fehlermöglichkeiten hin zu untersuchen, soweit dies nicht schon geschehen ist [1], um von den im allgemeinen recht genauen Relativmessungen einen Weg zur besseren Übereinstimmung der Absolutwerte zu finden.

Dies kann naturgemäß nur in bescheidenem Maßstabe geschehen, da z. B. die durch die Geometrie des Elektronenstrahlensystems bedingten Fehler im allgemeinen geringer als die oberflächen- und materialbedingten Unsicherheiten sind. Wir werden jedoch zeigen, daß die geometrisch

bedingten Fehler in ungünstigen Fällen bequem erkennbare Werte annehmen können, deren Ausschaltung sich lohnt.

Da es für die theoretische Deutung der SE-Emission unter anderem von Bedeutung ist, den reflektierten Sekundäranteil zu kennen, d.h. den Anteil der Primärelektronen, der ohne oder nach geringem Energieverlust auf Grund eines vorerst noch unsicheren Mechanismus den Sekundärstrahler in entgegengesetzter Richtung wieder verläßt, wollen wir ferner nachweisen, daß die von BLANKENFELD [2] angegebene, einfache Methode nicht zum Ziele führt. Wir können zeigen, daß es unter gewissen experimentellen Voraussetzungen trotzdem möglich ist, den reflektierten Sekundäranteil für beliebige Primärspannungen mittels einer normalen Ausbeutemeßröhre näherungsweise zu bestimmen. Hierbei fällt die bei der magnetischen Geschwindigkeitsanalyse (RUDBERG [3]) notwendige Beschränkung auf bestimmte Austrittsrichtungen der „reflektierten“ Elektronen fort.

A. Apparat.

In Fig. 1 ist schematisch das Elektronenstrahlsystem zur Messung der SE-Ausbeute wiedergegeben. Es stimmt im Prinzip mit dem größten

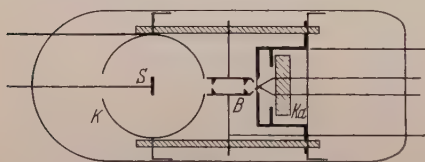


Fig. 1. Schema der Meßröhre zur Bestimmung der SE-Ausbeute. Es bedeuten: *K* Kugelkäf, *S* Sekundärstrahler, *B* Anodenblende und *Ka* Kathode innerhalb des WEHNELT-Zylinders.

Teil der in der Literatur angegebenen Meßröhren überein [1]. Die Glühkathode besteht aus reinem Wolfram. Kugelkäf und Sekundärstrahler sind so bemessen, daß näherungsweise ein Zentralfeld angenommen werden darf. Der Elektronenstrahldurchmesser ist im wesentlichen durch die beiden Blendenöffnungen von

je 0,8 mm \varnothing geometrisch bedingt, doch kann mittels des WEHNELT-Potentials außer der Intensitätssteuerung auch eine gewisse Fokussierungswirkung erzielt werden.

Die Messungen wurden bei laufender Hg-Diffusionspumpe und ohne Verwendung von Glasschliffen vorgenommen. Das Endvakuum wurde mit einem Ionisationsmanometer ständig kontrolliert und war je nach Ausheizdauer stets besser als 10^{-6} bis 10^{-7} Torr. Die Meßströme lagen in der Größenordnung von 10^{-7} Amp; die erforderliche Primärgleichspannung bis zu 3000 V war ausreichend geglättet und stabilisiert.

B. Fehler bei der Ausbeutemessung.

1. Die Fehlerströme.

Die SE-Ausbeute ist als das Verhältnis der aus einem Körper austretenden SE zu den eingeschossenen Primärelektronen definiert. Wenn

wir alle Elektronen, die die getroffene Oberfläche verlassen, ohne Rücksicht auf ihren Entstehungsmechanismus als SE betrachten, so kann die Messung der Ausbeute mittels zweier Strommessungen erfolgen, deren Quotient direkt oder nach einfacher Umrechnung die Ausbeute δ angibt.

Nach Fig. 2 gibt es zwei unterschiedliche Positionen für die beiden Strommessungen. Das eine Mal mißt man $i_2 = i_s$ (Sekundärstrom) und $i_1 = i_p$ (Primärstrom), das andere Mal $i_2' = i_s$ und $i_1' = (i_p - i_s)$, die Differenz aus Primär- und Sekundärstrom. Eine einfache Fehlerbetrachtung zeigt, daß die zweite Anordnung vorzuziehen ist.

Es gilt nämlich im ersten Fall:

$$\delta_1 = \frac{i_s}{i_p}, \quad |\Delta\delta_1| = \frac{i_1 |\Delta i_2| + i_2 |\Delta i_1|}{i_p^2} \approx |\Delta i| \frac{i_p + i_s}{i_p^2}$$

und entsprechend im zweiten Fall:

$$\delta_2 = \frac{i_2'}{i_1' + i_2'}, \quad |\Delta\delta_2| = \frac{i_1' |\Delta i_2'| + i_2' |\Delta i_1'|}{(i_1' + i_2')^2} \approx |\Delta i| \frac{1}{i_p}.$$

Setzen wir ein sehr gutes Vakuum voraus, so können wir bei Meßströmen in der Größenordnung von 10^{-7} Amp Fehler durch auftretende Ionenströme auch bei hohen Primärspannungen vernachlässigen.

a) *Der Direktstrom.* Die erste Fehlerquelle wird der bei schlechter Geometrie oder schlechter Fokussierung direkt auf den Käfig gelangende Teil der Primärelektronen, den wir Direktstrom nennen wollen. Ein solcher Direktstrom tritt auf, wenn die Primärelektronen entweder vor ihrem Durchgang durch die Käfigöffnung von außen auf den Käfig treffen oder aber nach ihrem Durchgang auf die Innenseite des Käfigs gelangen. Um diesen Direktstrom wird nun der auf den Sekundärstrahler gerichtete Primärstrom geschwächt, während der Sekundärstrom scheinbar um den gleichen Betrag erhöht wird. Gleichzeitig werden aber wegen des verringerten Primärstroms weniger SE an der Probe ausgelöst, so daß sich schließlich folgendes Schema ergibt:

Die wahre Ausbeute ohne Direktstrom sei $\delta = i_s/i_p$.

Ist der Direktstrom von Null verschieden, so gilt $i_p = i_p' + i_d$ und $i_s' = \delta \cdot i_p'$, da die wahre Ausbeute unverändert bleibt.

Wir messen also die scheinbare Ausbeute:

$$\delta' = \frac{i_s' + i_d}{i_p' + i_d} = \frac{\delta \cdot i_p' + i_d}{i_p' + i_d}.$$

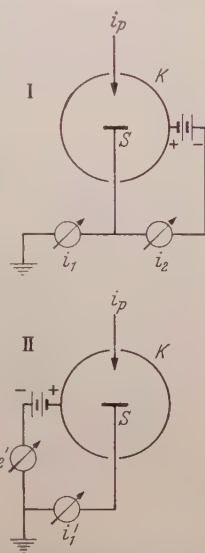


Fig. 2. Die beiden Schaltungsmöglichkeiten der Galvanometer zur Messung der SE-Ausbeute. K Käfig; S Sekundärstrahler; i_p Primärstrom.

Drücken wir nun noch den Direktstrom i_d als Bruchteil α von i_p aus, so erhalten wir schließlich für die scheinbare Ausbeute bei Auftreten eines Direktstromes:

$$\delta' = \frac{\delta + \frac{\alpha}{1-\alpha}}{1 + \frac{\alpha}{1-\alpha}}. \quad (1)$$

Aus dieser Darstellung geht hervor, daß die gemessene Scheinausbeute und die unbekannte wahre Ausbeute immer dann genau übereinstimmen, wenn die Ausbeute den Wert 1 annimmt. Für $\delta > 1$ ist die Scheinausbeute geringer und für $\delta < 1$ größer als die wahre Ausbeute.

b) *Die äußeren Sekundärelektronen.* Eine zweite Fehlermöglichkeit liegt offenbar darin, daß an der im allgemeinen dicht vor der Käfigöffnung liegenden Lochblende durch die hindurchfliegenden Primärelektronen bei streifendem Einfall SE ausgelöst werden, die bei geeigneten Feldverhältnissen von außen auf den Käfig gelangen können. Durch diese äußeren SE werden der normale Sekundärstrom, aber auch der Primärstrom um je den gleichen Betrag i_x erhöht. Wir erhalten demnach in diesem Falle das Schema:

$$\delta' = \frac{i_s + i_x}{i_p + i_x}$$

und mit $i_x = \beta \cdot i_s$:

$$\delta' = \frac{\delta(1+\beta)}{1+\delta \cdot \beta}. \quad (2)$$

Wie bei Auftreten des Direktstromes stimmen auch hier wahre Ausbeute und Scheinausbeute für $\delta = 1$ überein, während die Scheinausbeute für $\delta > 1$ zu kleine Werte angibt und umgekehrt.

c) *Der Rückstrom.* Schließlich wollen wir den Fall betrachten, daß die im Sekundärstrahler ausgelösten SE zu einem gewissen Teil durch die Käfigöffnung hindurch an die davor befindliche Lochblende gelangen können. Dieser Rückstrom i_y durchfließt das Primärinstrument in entgegengesetzter Richtung, während der auf den Käfig gelangende Hauptteil der SE gegenüber dem wirklichen, die Probe verlassenden Sekundärstrom um den gleichen Betrag vermindert ist. Wir erhalten also schematisch

$$\delta' = \frac{i_s - i_y}{i_p - i_y}$$

und mit $i_y = \gamma \cdot i_s$

$$\delta' = \frac{\delta(1-\gamma)}{1-\delta \cdot \gamma}. \quad (3)$$

Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Fällen ergibt sich für $\delta > 1$ eine größere und für $\delta < 1$ eine kleinere Scheinausbeute. Die

Punkte $\delta=1$ bleiben auch einem beliebigen Rückstrom gegenüber invariant.

Fig. 3 veranschaulicht die Größenordnung und den Verlauf der auf Grund der drei Fehlerströme zu erwartenden Verzerrungen der wahren Ausbeutekurve. Auf der Abszisse ist die wahre Ausbeute in dem praktisch vorkommenden Bereich aufgetragen, während auf der Ordinate die zu jedem Ausbeutewert gehörenden Absolutabweichungen aufgetragen sind. Hierbei wird willkürlich angenommen, daß der Direktstrom 10% des Primärstromes ($\alpha=0,1$) und die äußeren SE sowie der Rückstrom je 10% des Sekundärstromes ($\beta=\gamma=0,1$) betragen.

Der Kurvenverlauf beim Punkt $\delta=1$ bestätigt, daß Messungen die sich auf Änderungen derjenigen Primärspannungen beziehen, bei denen die Ausbeute = 1 ist, durch die drei Fehlerströme überhaupt nicht beeinflusst werden. Dagegen zeigt das starke Anwachsen der Fehler oberhalb des Punktes $\delta=1$, daß gerade die Bestimmung des Maximalwertes von Ausbeutekurven die höchsten Absolutfehler erwarten läßt.

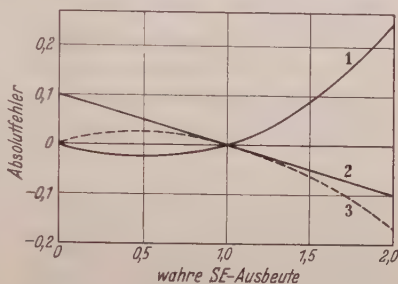


Fig. 3. Die Absolutfehler der gemessenen (scheinbaren) Ausbeute in Abhängigkeit vom wahren Ausbeutequotienten bei Auftreten des Rückstromes (1), des Direktstromes (2) bzw. der äußeren SE (3). Die Fehlerströme betragen je 10% des Sekundär- bzw. des Primärstromes.

2. Käfigspannungskennlinien.

Unabhängig davon, ob wir Schaltung I oder II verwenden (Fig. 2), ist eine direkte Messung und Eliminierung der drei Fehlerströme oder auch nur eines von ihnen unmöglich.

Zur Feststellung und Beurteilung der Fehlerströme betrachten wir daher zunächst die üblichen Käfigspannungskennlinien, d.h. die Variation der Saugspannung U_K . Wird diese erhöht, so wächst die Feldstärke im Inneren des Käfigs und ebenso außerhalb zwischen Lochblende und Käfigöffnung. Für nicht genau axial einfliegende Elektronen wird also innerhalb und außerhalb des Käfigs die ablenkende, senkrecht zur Strahlrichtung gelegene Feldkomponente größer. Der Direktstrom und die äußeren SE werden zunehmen, während der Rückstrom abnehmen wird, da an der Käfigöffnung ein stärkeres Gegenfeld vorliegt.

Die Wirkung auf die Scheinausbeute besteht also nach den Gln. (1), (2) und (3) bei Erhöhung der Saugspannung einheitlich in einer Abnahme gegenüber der wahren Ausbeute.

Bei einer zweiten Art von Kennlinien halten wir die Saugspannung U_K konstant, während das Potentialniveau von Käfig und Sekundärstrahler gegenüber der vor dem Käfig liegenden Lochblende variiert wird. Hierbei

wird das Kathodenpotential zur Erhaltung der konstanten Auftreffenergie der Primärelektronen auf den Sekundärstrahler entsprechend nachgeregelt.

Machen wir nun das mittlere Potential von Probe und Käfig gegenüber der Lochblende negativer, so sinkt das äußere Käfigfeld zunächst und kehrt dann seine Richtung um, nachdem der Käfig das Potential Null durchschritten hat (die Lochblende ist geerdet, liegt also auf Nullpotential). Es erfolgt daher eine Abnahme der äußeren SE, während der Rückstrom zunimmt. Da sich unter den angegebenen Bedingungen das innere Käfigfeld nicht ändert, wird der Direktstrom nur geringfügig abnehmen. Wir werden also insgesamt eine Erhöhung der scheinbaren Ausbeutewerte feststellen.

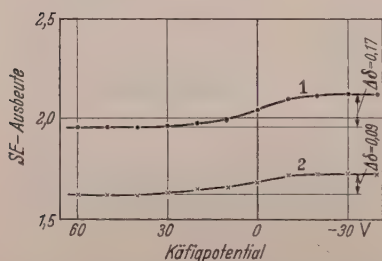


Fig. 4. Die Abhängigkeit der SE-Ausbeute von Chromnickel vom Käfigpotential bei der konstanten Saugspannung 30 V. Bezugspunkt ist die Anodenblende mit dem Potential Null. Die Primärspannung beträgt bei Kurve (1) 200 V, bei Kurve (2) 600 V.

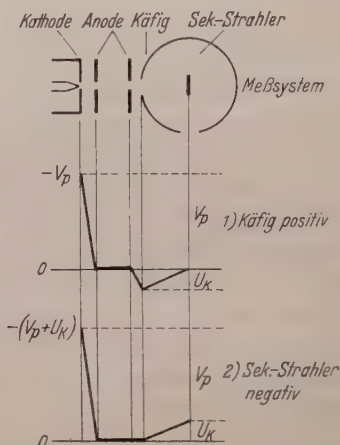


Fig. 5. Schema der Potentialverteilung des Meßsystems (oben) in den beiden Grenzfällen: Käfig positiv, Sekundärstrahler Null (1) bzw. Käfig Null, Sekundärstrahler negativ (2). Die Saugspannung U_K ist in beiden Fällen gleich hoch.

Die jeweils auftretende Abhängigkeit der Ausbeute vom Käfigpotential ist ein Maß für die Güte des verwendeten Elektronenstrahlsystems hinsichtlich der Geometrie und der Fokussierung. Fig. 4 zeigt den charakteristischen Verlauf dieser Variation des Käfigpotentials für die beiden Primärspannungen $V_p = 200$ V und $V_p = 600$ V bei der stets konstanten Saugspannung $U_K = 30$ V. Auf der Abszisse ist die Potentialdifferenz zwischen Käfig und Anode aufgetragen.

Wenn keinerlei Fehlerströme existierten, müßten die beiden Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit zwei Parallelen zur Abszisse sein. Man erkennt dagegen deutlich die besprochene Abnahme der Scheinausbeute mit zunehmendem Käfigpotential. Die Differenz zwischen den bei höheren positiven und negativen Käfigpotentialen auftretenden Sättigungswerten beträgt bei $V_p = 200$ V 8 % und bei $V_p = 600$ V 5 %. Dieser Unterschied ist verständlich, da die ablenkenden Felder auf langsamere Elektronen eine größere Wirkung ausüben als auf schnellere.

Der Mittelwert zwischen beiden Grenzwerten liegt etwa bei dem Käfigpotential Null und demnach einem negativen Probenpotential von -30 V. Die Spannungsquelle für die Absaugspannung wird also zweckmäßigerweise nicht nach Fig. 2 in die Käfigzuleitung, sondern mit umgekehrter Polung in die Probenzuleitung gelegt. Der Raum vor der Eintrittsöffnung des Käfigs wird dann, abgesehen von dem geringfügigen Durchgriff von der Probe her, feldfrei.

Fig. 5 verdeutlicht noch einmal den Unterschied zwischen den normalen Potentialverhältnissen (oben) und den von uns als zweckmäßig erkannten (unten).

Die Wahl des aus Fig. 4 abgeleiteten Mittelwertes (Käfigpotential = Null) als wahre Ausbeute wird durch Fig. 6, die Abhängigkeit der Ausbeute von der Saugspannung, gestützt. Parameter ist hier das Käfigpotential. Bei positivem Käfig nimmt die Scheinausbeute mit wachsender Saugspannung ab, bei negativem Käfig nimmt sie zu, während der ideale Sättigungsverlauf für den oben genannten Fall, daß nämlich Käfigpotential gleich Null ist, eintritt.

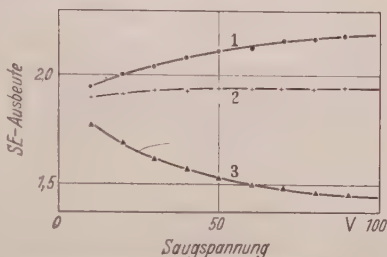


Fig. 6. Die Abhängigkeit der SE-Ausbeute von Chromnickel von der Saugspannung für die Käfigpotentiale: (1) $+50$ V; (2) Null; (3) -50 V. Bezugspunkt ist die Anodenblende mit dem Potential Null. Die Primärspannung beträgt 200 V.

3. Einfluß der Fokussierung.

Ein weiteres Mittel zur Erkennung der Fehlerströme stellt die Änderung der Ausbeute bei variierten Fokussierungsbedingungen dar. Allerdings werden hier die Verhältnisse etwas verwickelter. Bei guter Strahlfokussierung mit Brennfleckdurchmessern kleiner als 1 mm, können kleine mechanische Verschiebungen des Sekundärstrahlers oder Veränderungen des Brennfleckdurchmessers ebenfalls Ausbeuteänderungen hervorrufen.

Diese, im Gegensatz zu den vorangegangenen, echten Änderungen sind dadurch zu erklären, daß in kleinen Bereichen lokale Verschiedenheiten des SE-Emissionsfaktors auftreten können, wie dies besonders eindrucksvoll KNOLL und THEILE [4] mittels elektronenoptischer Abbildung gezeigt haben.

Fig. 7 gibt als Beispiel die Abhängigkeit der Ausbeute von den Fokussierungsbedingungen für die Primärspannung 200 V wieder, wobei die oben genannten Fehlerströme besonders bei schlechter Fokussierung bzw. am Anfangs- und Endpunkt des Kurvenzugs in Fig. 7 ins Gewicht fallen. Bei stärkerer positiver bzw. negativer WEHNELT-Spannung, die

als Maß für die Fokussierung dient, trifft überhaupt kein Primärelektron mehr auf den Sekundärstrahler, d.h. es existiert in keiner Richtung eine Fortsetzung der Kurve. Das Ausbeutemaximum bei der WEHNELT-Spannung -10 V entspricht dem kleinsten Brennfleckdurchmesser.

4. Der Einfluß des Schichtwiderstandes.

Der bereits von anderen Autoren (z.B. BRUINING [1]) ausführlich behandelte Einfluß des Schichtwiderstandes auf die SE-Ausbeute kann experimentell leicht dadurch verfolgt werden, daß man in die Zuleitung zu einem bekannten metallischen Sekundärstrahler verschiedene

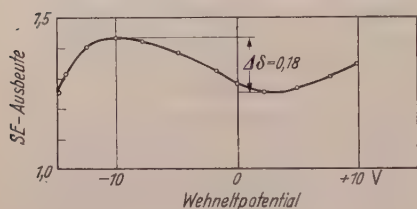


Fig. 7.

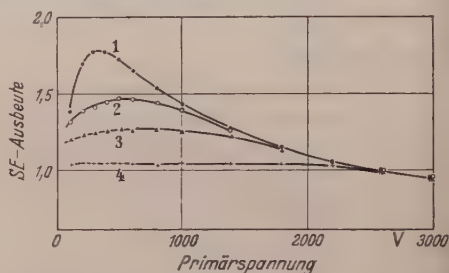


Fig. 8.

Fig. 7. Die Abhängigkeit der SE-Ausbeute von gut entgastem Chromnickel vom WEHNELT-Potential (Kathode-Null) als Maß für Stromdichte (Fokussierung) und Gesamtprimärstrom (Intensitätssteuerung). Die Primärspannung beträgt 200 V. Bei WEHNELT-Potentialen außerhalb des Kurvenzugs war kein Primärstrom mehr nachzuweisen.

Fig. 8. Die Änderung des Ausbeuteverlaufes von mäßig entgastem Chromnickel durch verschiedene Hochohmwiderstände in der Zuleitung zum Sekundärstrahler: (1) $R=0$; (2) $R=800$ MΩ; (3) $R=1000$ MΩ; (4) $R=8000$ MΩ. Modell für den Schichtdickeneinfluß schlecht leitender Aufdampfschichten.

Hochohmwiderstände legt. Hierdurch erhält man den in Fig. 8 wiedergegebenen reinen Widerstandseinfluß frei von anderen Effekten.

Mit zunehmendem Widerstand ist ein charakteristischer Gang der Ausbeutekurven erkennbar; dies erleichtert die Erkennung eines hohen Schichtwiderstandes etwa bei wachsender Schichtdicke einer schlecht leitenden Substanz.

5. Die Bedeutung adsorbierter H_2O -Schichten.

Die häufig zitierte [1], [5] und durch ihre fehlende Reproduzierbarkeit unangenehmste Fehlerquelle ist der Oberflächenzustand der zu untersuchenden Probe. Neben der Kristallstruktur und -orientierung spielt der Entgasungszustand von adsorbiertem Sauerstoff die entscheidende Rolle.

Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß sich die relativ hohen Ausbeutewerte eines metallischen Sekundärstrahlers vor dem Ausheizen nicht wieder einstellen, wenn man nach dem bei 400°C erreichbaren Entgasungszustand, also nach Erreichen der bis um 40% unter der Aus-

gangskurve liegenden Endkurve, wieder Luft in das Untersuchungsgefäß einläßt. Es tritt nur eine kleine Erhöhung ein, die noch geringer wird, wenn man die Luft bei vorgelegter Kühlfalle einläßt.

Dies legt den Schluß nahe, die anfänglich relativ hohen Ausbeutewerte in der Größenordnung von $\delta \approx 2,5$ einer dünnen, wahrscheinlich monomolekularen Schicht von Wassermolekülen zuzuschreiben, die dadurch, daß die positive Dipolschicht in den Außenraum zeigt, die Austrittsarbeit des Metalls herabsetzt und die SE-Ausbeute entsprechend erhöht.

Die anfänglich hohen Werte bei kompakten Reinmetallproben, die stets von außen in das Gefäß gebracht werden müssen, rühren dann von dem übersättigten Wasserdampf her, der beim Zuschmelzen des Glasrohres durch die Gasflamme entsteht.

Die stets vorhandenen, adsorbierten Sauerstoffschichten (DE BOER [6], lassen sich mittels der Strahlungswärme von 450°C auch bei sehr langen Ausheizzeiten im Hochvakuum nach unseren Erfahrungen nicht entfernen. Sie beeinflussen die SE-Ausbeute nach Entfernung der H_2O -Schicht im allgemeinen in umgekehrter Richtung (TRELOAR [7]). In solchen Fällen erniedrigt die Sauerstoffadsorption also die Ausbeute, während die H_2O -Adsorption sie erhöht, je nach der Änderung der Austrittsarbeit gegenüber der des ideal reinen Metalles.

C. Der Anteil der reflektierten Elektronen an der Gesamtausbeute.

1. Beobachtungen.

Wir gingen zur Bestimmung des reflektierten Sekundäranteils zunächst versuchsweise von der einfachen Methode aus, die BLANKENFELD [2] vorgeschlagen hat. Um besonders einfache Verhältnisse zu schaffen, wurden Kugelkäfig K und Sekundärstrahler S (Fig. 1) aus dem gleichen Material (einer austenitischen Chromnickellegierung) angefertigt.

Die Messungen wurden derart vorgenommen, daß zunächst bei positiver Absaugspannung die normale SE-Ausbeutekurve aufgenommen, und dann bei verschiedenen hohen Gegenfeldern ebenfalls das Verhältnis von Käfig- zu Primärstrom (wir wollen es zur Abkürzung „Gegenfeldausbeute“ nennen) bestimmt wurde.

Es ergab sich das überraschende und von den üblichen Gegenspannungskurven (z. B. FARNSWORTH [8]) abweichende Resultat, daß diese Gegenfeldausbeute kleiner als Null werden kann. In solchen Fällen fließt der resultierende Strom also nicht mehr vom Käfig zur Probe, sondern in umgekehrter Richtung.

Nach den Meßkurven in Fig. 9 ergibt sich bei verschiedenen hohen Gegenspannungen eine Kurvenschar sehr ähnlich verlaufender Kurven, die statt eines Maximums ein flacheres Minimum besitzen, dessen Lage

auf der Abszisse (Primärspannung) gegenüber dem Maximum der SE-Ausbeutekurve erheblich zu höheren Spannungen hin verschoben ist, im übrigen jedoch bei allen Gegenspannungen konstant bleibt. Je stärker das Gegenfeld ist, desto tiefer liegt die zugehörige Gegenfeldausbeutekurve; bei geringen Gegenfeldern kann sie nach Kurve (1) Fig. 9 ausschließlich im positiven Gebiet verlaufen.

In ähnlicher Weise ändert sich nach Fig. 10 die Gegenfeldausbeute, wenn man bei konstantem Gegenfeld ($U_K = -40$ V) die Höhe der SE-Ausbeutekurve durch einen verschiedenen Entgasungszustand der gleichen Metallflächen während des Ausheiz-

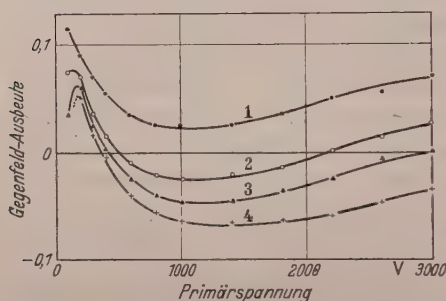


Fig. 9.

Fig. 9. Die Gegenfeldausbeute in Abhängigkeit von der Primärspannung bei den Gegenspannungen: (1) 40 V; (2) 60 V; (3) 80 V; (4) 100 V. Käfig und Sekundärstrahler aus Chromnickel.

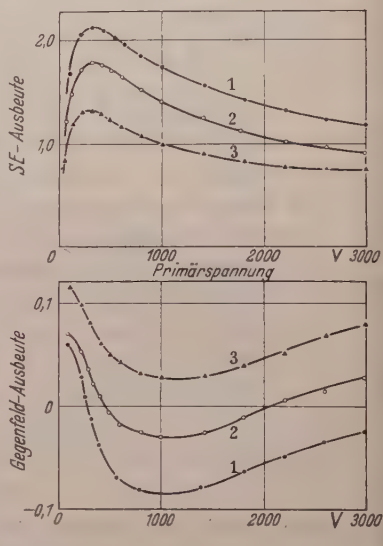


Fig. 10.

Fig. 10. Die normale SE-Ausbeute (oben) und die Gegenfeldausbeute (unten) vom Chromnickel in Abhängigkeit von der Primärspannung. Parameter ist der fortschreitende Entgasungszustand der Oberflächen. Zu höheren SE-Ausbeuten gehören niedrigere Gegenfeldausbeuten (gleiche Ziffern).

vorganges variiert. Einer höher gelegenen SE-Ausbeute (unvollständige Entgasung) entspricht stets eine tiefer gelegene Gegenfeldausbeute. In Fig. 10 sind die zusammengehörigen Kurven der SE- und der Gegenfeldausbeute mit den gleichen Ziffern bezeichnet.

Der Übergang von dem oberen zu dem unteren Kurvencharakter vollzieht sich stetig in einem relativ engen Gegenspannungsbereich, und zwar derart, daß zu $U_K = -4$ V noch deutlich der obere Ausbeuteverlauf, zu $U_K = -14$ V dagegen schon der Charakter einer Gegenfeldausbeute gehören. Die Absolutwerte der Gegenfeldausbeute sind um rund eine Zehnerpotenz kleiner als die der normalen SE-Ausbeute.

Läßt man nun nach Fig. 11 als dritte Möglichkeit die Primärspannung fest und ändert die Gegenspannung von Null bis V_p , d.h. nimmt man die vollständige Gegenspannungskurve auf, so erhält man in unserem Falle bis etwa $V_p = 300$ V den gewohnten Verlauf (FARNSWORTH [8]):

ein mehr oder weniger steiles Absinken des Käfigstromes auf Null praktisch an der Stelle V_p . Nehmen wir jedoch die entsprechende Kurve für $V_p = 400$ V auf, so fällt der Käfigstrom bei einer Gegenspannung von etwa 50 V unter Null, durchläuft ein Minimum im negativen Gebiet, wird ein zweites Mal zu Null und verschwindet endlich bei V_p nach einem kleinen Maximum im positiven Gebiet.

2. Deutung.

Wir erklären uns diese Beobachtungen folgendermaßen: Soweit die reflektierten Elektronen und die schnellen SE das Gegenfeld des Käfigs überwinden können, d. h. soweit sie eine Energie $> e U_K$ besitzen, treffen sie mit Geschwindigkeiten zwischen Null und $(V_p - |U_K|)$ auf die Käfigwand auf und lösen ihrerseits wieder SE aus, die nun auf Grund ihrer Austrittsgeschwindigkeit und der Feldrichtung auf den Sekundärstrahler zurückfliegen. Da es sich um einen Kugelkäfig handelt, ist die Auftreffrichtung der Primärelektronen auf den Sekundärstrahler und die der SE auf die Käfigwand stets senkrecht zur jeweiligen Oberfläche.

Wenn δ^* das Verhältnis der vom Käfig emittierten zu den auftreffenden SE bedeutet, ergibt sich für unsere Strommessungen und die daraus abgeleiteten Ausbeutequotienten nach Fig. 2 oben folgendes Schema:

$$\text{Absaugspannung (Käfig positiv)} \quad i_1^+ = i_p \quad i_2^+ = i_s^+ \quad \delta^+ = i_2^+/i_1^+, \quad (4)$$

$$\text{Gegenspannung} \quad i_1^- = i_p \quad i_2^- = i_s^- (1 - \delta^*) \quad \delta^- = i_2^-/i_1^- = \delta_R (1 - \delta^*). \quad (5)$$

Bei der angegebenen Schaltung fließen alle Primärelektronen, die in den Käfig gelangen, in beiden Fällen unabhängig von der Käfigspannung über das Galvanometer (1) ab. (Von Fehlerströmen wollen wir hier absehen.) Wir sind also berechtigt, die beiden Ausbeutequotienten δ^+ und δ^- miteinander zu vergleichen; sie sind, wie wir festgestellt haben, vom Absolutwert von i_p unabhängig.

Mit $\delta_R = i_s^-/i_p$ wird der auf den Primärstrom bezogene Anteil des gesamten vom Sekundärstrahler emittierten Elektronenstromes bezeichnet, der das angelegte Gegenfeld überwinden kann. Bei geeigneter Wahl dieses Gegenfeldes wird es sich dabei im wesentlichen um reflektierte Elektronen handeln.

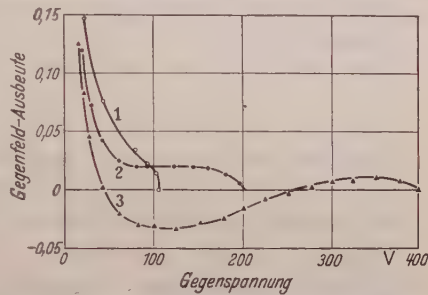


Fig. 11. Die Gegenfeldausbeute in Abhängigkeit von der Gegenspannung bei den Primärspannungen: (1) $V_p = 100$ V; (2) $V_p = 200$ V; (3) $V_p = 400$ V. Käfig und Sekundärstrahler aus Chromnickel.

Der Unterschied zwischen der bisherigen und unserer Auffassung besteht also darin, daß man mittels der Gegenspannungsmessungen nicht unmittelbar den Quotienten δ_R , sondern lediglich die zusammengesetzte Größe $\delta = \delta_R(1 - \delta^*)$ bestimmen kann.

Die Aufteilung in wahre SE und reflektierte Elektronen ist bekanntlich etwas willkürlich. Physikalisch sinnvoll wird diese Aufspaltung erst nach Kenntnis der Energieverteilung der SE, die übereinstimmend bei allen Stoffen ein Maximum bei 2 bis 5 eV besitzt, dann abfällt und von 30 bis 50 eV an konstant bei sehr niedrigen Relativwerten verläuft, um bei eV_p , entsprechend den elastisch reflektierten Elektronen, noch ein sehr spitzes Maximum aufzuweisen (RUDBERG [3]). Wählt man demnach eine Gegenspannung größer als 40 V, so geht man sicher, die wahren SE fast vollständig zurückzuhalten.

3. Die Bedeutung der Größen δ_R und δ^* .

Der Ausbeutequotient der Käfigwand δ^* kann als dritte Unbekannte zweier Gleichungen mit unserer Anordnung nicht direkt bestimmt werden; wir wollen daher versuchen, ihn auf bekannte Größen zurückzuführen.

Zunächst erkennt man, daß die Gleichheit von emittierter und auftreffender Elektronenzahl bei der SE-Ausbeute bekanntlich den Wert 1, bei der Gegenfeldausbeute dagegen wegen des Klammersausdrucks in (5) den Wert Null ergibt. Sobald $\delta^* > 1$ ist, sind in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen negative Stromwerte zu erwarten, denn der von der Käfigwand emittierte Wandelektronenstrom ist größer als der auftreffende Sekundärstrom vom Sekundärstrahler her.

Wir müssen nun bedenken, daß die vom Sekundärstrahler herührenden SE, soweit sie das Gegenfeld überwunden haben, nicht wie die Primärelektronen eine einheitliche Geschwindigkeit besitzen, sondern alle Geschwindigkeiten zwischen Null und $(V_p - |U_K|)$ in angenähert stetiger Reihenfolge.

Zu jedem differentiellen Energiebereich dV gehört aber nach Aussage der SE-Ausbeutekurve ein bestimmter und im allgemeinen von den anderen verschiedener Ausbeutefaktor. Da es sich um einen Kugelkäfing handelt, können wir mit dem einfachen Fall der senkrechten Inzidenz rechnen.

Der effektive Ausbeutequotient der Käfigwand hat dann zunächst die Form eines integralen Mittelwertes:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{V_p - |U_K|} \int_0^{V_p - |U_K|} \delta(V) dV. \quad (6)$$

Hierbei bedeutet $\delta(V)$ den normalen „monochromatischen“ Ausbeutequotienten der Käfigwand, der nach Voraussetzung mit dem des Sekundärstrahlers identisch ist.

Gl. (6) gilt aber nur dann exakt, wenn die Energieverteilung der SE völlig homogen ist, d.h. wenn auf jeden differentiellen Energiebereich gleich viele Elektronen kommen. Wie wir wissen, ist dies nicht der Fall. Es liegt eine, zunächst unbekannte, Energieverteilung $S(V)$ der SE zugrunde, die in Gl. (6) die Rolle einer Gewichtsfunktion zu übernehmen hat.

Hierzu müssen wir folgendes beachten:

Variieren wir die mit U_K bezeichnete Gegenspannung, die einen Parameter des durch $V = V_p$ bestimmten Integralausdrucks bedeutet, so beginnt einerseits die Gewichtsfunktion $S(V)$ an der Stelle eU_K der Energieverteilung und erstreckt sich bei beliebig variiertem Gegenfeld immer bis zum Endwert eV_p ; denn die Energieverteilung liegt durch die Primärspannung eindeutig fest und wird durch U_K nicht verändert. Die Gegenspannung bestimmt durch ihren Betrag lediglich den Punkt der Energieverteilung, der die Gesamtmenge der SE in zwei Gruppen scheidet: den langsamen Teil, der auf die Probe zurückfliegt und daher zur Emission der Käfigwand nicht beitragen kann und die schnellere Gruppe, deren Elektronen mit Energien von Null ab wachsend den Käfig erreichen können. Andererseits beginnt die der Mittelwertbildung unterworfenen Ausbeutekurve $\delta(V)$ aus diesem Grunde stets bei ihrem Nullpunkt und erstreckt sich bis zur maximal vorkommenden Elektronenenergie, entsprechend dem Wert $(V_p - |U_K|)$.

Diesem unterschiedlichen Verhalten der Energieverteilungs- und der Ausbeutefunktion tragen wir durch Einführung verschiedener Funktionsargumente in leicht zu übersehender Weise Rechnung. Wir erhalten:

$$\delta^* = \frac{\int_0^{V_p - |U_K|} S(V + U_K) \delta(V) dV}{\int_0^{V_p - |U_K|} S(V + U_K) dV} \quad (7)$$

Mit diesem Ausdruck haben wir den effektiven Ausbeutequotienten der Käfigwand in seiner Abhängigkeit von der Primärspannung V_p und der Gegenspannung U_K sowie in Abhängigkeit von der Ausbeute- und der Energieverteilungsfunktion der SE gewonnen.

Der relative Anteil der schnelleren SE und der reflektierten Elektronen, nämlich der Quotient δ_R , kann nun ebenfalls leicht angegeben werden, wenn man ihn auf den Primärstrom bezieht:

$$\delta_R = \delta(V_p) \cdot \frac{\int_{|U_K|}^{V_p} S(V) dV}{\int_0^{V_p} S(V) dV} \quad (8)$$

Denn die normale SE-Ausbeute wird in Abhängigkeit von der Gegenspannung um einen Faktor zwischen 0 und 1 geschwächt, der das Zahlenverhältnis der auf den Käfig gelangenden SE zu deren Gesamtzahl angibt.

Für $U_K = 0$ erhalten wir $\delta_R = \delta$, d.h. alle Elektronen gelangen an den Käfig, und wir erhalten theoretisch den SE-Ausbeutequotienten. Infolge der Ausbildung von Raumladungen ist dies in Wirklichkeit nicht vollständig zu erwarten. Man wählt daher $|U_K|$ als Absaug- oder als Gegenspannung praktisch kaum kleiner als 30 V. $|U_K| = V_p$ liefert richtig den Wert $\delta_R = 0$, da kein Elektron mehr den Käfig erreichen kann.

4. Diskussion.

Setzt man die Gln. (7) und (8) in (5) ein, so ergibt sich für die Gegenfeldausbeute, d.h. für den theoretischen Verlauf der in Fig. 9 und 11 dargestellten Meßkurven der Ausdruck:

$$\delta^- = \frac{\delta(V_p)}{\int_0^{V_p} S(V) dV} \left[\int_0^{V_p - |U_K|} S(V + U_K) [1 - \delta(V)] dV \right]. \quad (9)$$

Normalerweise, also ohne Berücksichtigung der Wandlelektronen, erhält man die Energieverteilung der SE bekanntlich durch Differentiation der Gegenspannungskurve. In unserem Formalismus entspricht dieser die Differentiation der Gl. (8) nach der Spannung V .

In Wirklichkeit, also bei Berücksichtigung der Wandlelektronen, ist Gl. (8) der Messung gar nicht zugänglich. Wenn man nämlich die Gegenspannungskurve graphisch differentiiert, so handelt es sich stets um eine Differentiation von Gl. (9). Daraus ergibt sich ein komplizierter, für die praktische Auswertung kaum brauchbarer Ausdruck, auf keinen Fall jedoch die gesuchte Energieverteilung, wie bisher allgemein angenommen wurde.

Wir haben bisher stillschweigend vorausgesetzt, daß die Auslösung von SE mit der zweiten Stufe beendet ist. Es wäre natürlich denkbar, daß die „SE zweiter Ordnung“, also die an der Käfigwand ausgelösten Wandlelektronen ein drittes Mal SE, diesmal wieder am Sekundärstrahler auslösen; doch läßt sich aus der Energieverteilungskurve der SE in Verbindung mit dem im Käfiginneren herrschenden Feld abschätzen, daß derartige „SE dritter Ordnung“ nicht mehr berücksichtigt zu werden brauchen.

Als Ergebnis unserer Überlegungen können wir daher zunächst feststellen, daß eine exakte Ermittlung der Energieverteilung bzw. des reflektierten Anteils auf Grund von Gegenspannungsmessungen ohne komplizierte Rechnung nicht einmal in dem Sonderfall möglich ist, bei dem Käfig und Sekundärstrahler aus dem gleichen Material bestehen.

Wie wir gesehen haben, wird die Gegenfeldausbeute solange nicht unter Null sinken, wie δ^* kleiner als 1 ist (z. B. Kurve (1), Fig. 9). Man ist geneigt, in solchen Fällen den Käfigstrom mit den reflektierten Elektronen zu identifizieren, wie es z. B. BLANKENFELD [2] getan hat, ohne zu berücksichtigen, daß es sich auch hier um die Differenz zwischen den reflektierten Elektronen und den von diesen ausgelösten Wandelektronen handelt.

Diese Tatsache bleibt auch bestehen, wenn man andere Käfigformen wählt oder die Käfigwand aus einem Material mit möglichst geringer SE-Ausbeute herstellt. Auch der von STEHBERGER [9] vorgeschlagene Weg eines konzentrischen Drahtgitters dicht vor der Käfigwand ist mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

Andererseits ist die Kugelkäfigmethode die einzige, um mit Hilfe von Gegenspannungskurven die Energieverteilung von allen emittierten SE ohne Rücksicht auf ihre Austrittsrichtung bzw. deren räumliche Verteilung zu bestimmen. Soll also diese Bedingung erfüllt sein, so ist eine rechnerische Korrektur auf Grund der oben entwickelten Vorstellungen notwendig.

5. Vergleich mit einer Modellkurve.

Zur Prüfung und Veranschaulichung unserer Überlegungen mögen die in Fig. 12 zusammengestellten Modellkurven für die Gegenfeldausbeute dienen. Die Kurven (1) oben stellen den durch eine Parabel angenäherten Anfangsteil einer willkürlichen, normalen Ausbeutekurve $\delta(V_p)$ mit einem Maximum von 1,8 bei $V_p = 300$ V dar, während die Energieverteilung der vom Sekundärstrahler emittierten SE, $S(V)$, durch zwei Geradenstücke dargestellt ist [Kurven (2)]. Das Maximum der Energieverteilung liegt somit bei Null statt bei etwa 2 eV, während oberhalb 40 eV in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von RUDBERG [3] alle Geschwindigkeiten gleich häufig vertreten sind. Der geringe Anteil der elastisch reflektierten Elektronen wird vernachlässigt.

Von diesen beiden groben Modellkurven ausgehend, können wir die Gegenfeldausbeute nach den Gln. (7) bis (9) schrittweise exakt berechnen.

Die obere und untere linke Teilabbildung geben die Abhängigkeit von der Gegenspannung bei der festen Primärspannung $V_p = 450$ V

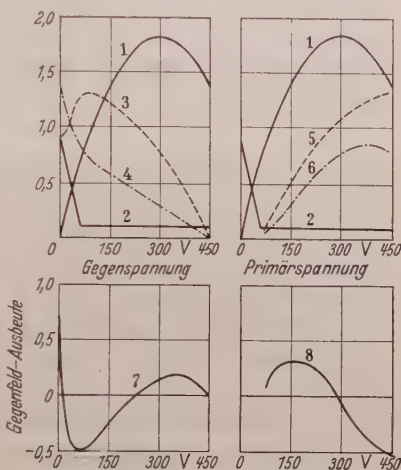


Fig. 12. Modellkurven zur Deutung des Verlaufs der Gegenfeldausbeute. Die beiden unteren Kurven zeigen die Gegenfeldausbeute in Abhängigkeit von Gegenspannung (links) und Primärspannung (rechts). Zu den beiden oberen Teilfiguren Erklärung im Text, S. 346.

wieder, während auf der rechten Hälfte der Fig. 12 die entsprechenden Abhängigkeiten von der Primärspannung bei der festen Gegenspannung $U_K = 40$ V dargestellt sind.

Kurve (3) zeigt den Verlauf der effektiven Ausbeute der Käfigwand auf Grund von Gl. (7) in Abhängigkeit von U_K , und Kurve (5) entsprechend in Abhängigkeit von V_p . Bei letzterer ist die Verschiebung des Maximums nach rechts von besonderer Bedeutung; sie bestimmt die Lage des Minimums der Gegenfeldausbeute.

Die Kurven (4) und (6) zeigen die gleichen Variationen von δ_R , dem Anteil der SE, der das Gegenfeld überwinden kann, auf Grund von Gl. (8).

Aus den Kurven (3) und (4) bzw. aus (5) und (6) ergibt sich dann nach Gl. (5):

$$\delta^- = \delta_R (1 - \delta^*) \quad (5)$$

die Gegenfeldausbeute in Abhängigkeit von der Gegenspannung als Kurve (7) in guter qualitativer Übereinstimmung mit der in Fig. 11 dargestellten Beobachtungskurve. Kurve (8) stellt die Variation der Gegenfeldausbeute mit der Primärspannung dar und entspricht dem Anfangsteil (Abszissenmaßstab!) der Beobachtungskurven in Fig. 11

Die Kurven (7) und (8) folgen selbstverständlich auch ohne den Umweg über die Gln. (7) und (8) direkt aus Gl. (9).

6. Eine Näherungsmethode zur praktischen Bestimmung des reflektierten Sekundäranteils.

Damit dürfte hinreichend bewiesen sein, daß unsere Überlegungen den tatsächlichen Vorgängen recht nahe kommen. Es bleibt nun noch zu überlegen, wie man den etwas komplizierten Formalismus am zweckmäßigsten praktisch auswertet.

Zur Vereinfachung wollen wir die Gegenspannung mit 40 bis 60 V so groß wählen, daß die Energieverteilung oberhalb dieses Wertes ohne große Fehler als konstant angenommen werden darf. Mit anderen Worten, wir gehen von Gl. (7) auf (6) zurück. Allerdings ist dann bei niedrigen Primärspannungen infolge der elastisch reflektierten Elektronen ein Fehler in der Richtung zu erwarten, daß die effektive Wandausbeute δ^* für $V_p < V_{p\max}$ zu klein gerechnet wird.

Vernachlässigen wir diesen kleinen Fehler, so können wir Gl. (7) durch eine der Gl. (6) entsprechende graphische Mittelwertbildung ersetzen, die sich nach wie vor von Null bis $(V_p - |U_K|)$ erstreckt, so daß bei konstanter Primärspannung der Mittelwert in Abhängigkeit von der Gegenspannung abgelesen werden kann. Die Energieverteilung der SE ist durch den Ausdruck

$$S(V) = \frac{di_s}{dU_K} = \frac{d\delta_R}{dU_K} \quad (10)$$

gegeben. Gemessen wird dagegen statt δ_R die zusammengesetzte Größe:

$$\delta^- = \delta_R (1 - \delta^*).$$

Zur Bestimmung der Energieverteilung hat man demnach den Differentialquotienten

$$S(V) = \frac{d\left(\frac{\delta^-}{1 - \delta^*}\right)}{dU_K} \quad (11)$$

zu bilden.

Praktisch sind also die Ordinaten unserer Gegenspannungskurve durch die zugehörigen, aus der SE-Ausbeutekurve graphisch ermittelten $(1 - \delta^*)$ -Werte zu dividieren; die Differentiation der entstehenden Kurve liefert dann unter den angegebenen Vernachlässigungen die Energieverteilung der SE.

Den von V_p und U_K abhängigen reflektierten Sekundäranteil erhalten wir einfach durch Umformung der Gl. (5) in:

$$\delta_R = \frac{\delta^-}{1 - \delta^*}. \quad (5a)$$

Hierbei ist es naheliegend und notwendig, aus der in Fig. 9 dargestellten Kurvenschar der Gegenfeldausbeute bei verschiedenen hohen Gegenspannungen diejenige auszuwählen, bei der der 1-Durchgang der δ^* -Kurve auf den gleichen Abszissenwert fällt wie der Nulldurchgang der δ^- -Kurve. Denn dann und nur dann bleibt das Vorzeichen des Quotienten (5a) stets positiv, wie es sein muß.

So ergibt sich nach diesem Verfahren z. B. für das von uns verwendete Chromnickel bei $V_p = 1000$ V ein reflektierter Anteil von 22% des gesamten Sekundärstromes.

Die auf Grund der genannten Bedingung erforderliche Gegenspannung beträgt etwa 80 V; ein Wert, der wegen der Vernachlässigung der elastisch reflektierten Elektronen etwas zu hoch liegen dürfte. Diese Gegenspannung gibt ja die idealisierte Grenze zwischen wahren und reflektierten SE an.

Der Prozentsatz der reflektierten Elektronen stimmt im übrigen überraschend gut mit dem von STEHBERGER [9] auf anderem Wege für Gold bei der gleichen Primärgeschwindigkeit bestimmten Wert überein.

Allerdings bleibt auch für die zuletzt entwickelte Näherungsmethode die wesentliche Vorbedingung bestehen, daß Käfig und Sekundärstrahler aus dem gleichen Material bzw. aus der gleichen Aufdampfschicht bestehen müssen. Anderenfalls geht die in Gl. (6) zum Ausdruck kommende Beziehung zwischen dem Ausbeutequotienten der Käfigwand δ^* und dem des Sekundärstrahlers δ verloren.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität möchten wir unseren besonderen Dank für finanzielle Unterstützung aussprechen.

Literatur.

- [1] BRUINING, H.: Die SE-Emission fester Körper. Berlin 1942. — [2] BLANKENFELD, G.: Ann. Physik **9**, 48 (1951). — [3] RUDBERG, E.: Phys. Rev. **50**, 138 (1936). — [4] KNOLL, M., u. R. THEILE: Z. Physik **113**, 260 (1939). — [5] MCKAY, K. G.: Adv. Electronics **1** (1948). — [6] BOER, J. H. DE: Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen. Leipzig 1937. — [7] TRELOAR, L. R. G.: Proc. Phys. Soc. Lond. **49**, 392 (1937). — [8] FARNSWORTH, H. E.: Phys. Rev. **25**, 41 (1925). — [9] STEHBERGER, K. H.: Ann. Phys. **86**, 825 (1928).

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Erzeugung lichtstarker Kanalstrahlen*.

Von

RUDOLF GEBAUER und ERWIN KREYSZIG.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. April 1953.)

In der vorliegenden Arbeit wurde die Leuchtdichte von Wasserstoffkanalstrahlen bei Variation der Versuchsbedingungen für zwei verschiedene Typen von Kanalstrahlröhren untersucht und zwar für ein Ganzmetallrohr mit Ionenoptik und ein Glasrohr der üblichen Bauart von gleichem Rohr- und Kanaldurchmesser. Dabei zeigte sich bei dem Ganzmetallrohr mit Ionenoptik eine Steigerung der Leuchtdichte auf etwa das Doppelte gegenüber dem Glasrohr.

1. Einleitung und Problemstellung.

Mit Hilfe von Kanalstrahlen wurde bekanntlich eine große Fülle physikalisch wichtiger Probleme gelöst bzw. einer Lösung näher gebracht. Bei einer Anzahl von ihnen führt jedoch die relativ geringe Leuchtdichte der Kanalstrahlentladung zu sehr langen Belichtungszeiten, so daß ihre Untersuchung bisher sehr erschwert oder überhaupt unmöglich ist, wie dies z. B. bei den Fragen über die Gestalt des atomaren Strahlungsfeldes der Fall ist. Da aber für genannte und ähnliche Fragen die Kanalstrahlen auch für die Zukunft als ein überaus wichtiges Hilfsmittel angesehen werden müssen, so war es von Interesse, Versuche über die Steigerung der Leuchtdichte der Kanalstrahlentladung auszuführen.

Eine Steigerung der Leuchtdichte in Kanalstrahlröhren der üblichen Bauart aus Glas, Quarz oder Porzellan ist bisher stets nur durch die Erhöhung der Leistung am Entladungsrohr versucht worden. Bewährte Konstruktionen für Leistungen von etwa 0,5 bis 1 kVA sind z. B. von MARK und WIERL [1] sowie von GEBAUER und Mitarbeitern angegeben worden [2], [3]. Generell wurde aber bei allen diesen Röhren nur die der Kanalstrahlentladung eigene Ionenoptik zur Strahlkonzentration benutzt, während bei den vorliegenden Untersuchungen eine Erhöhung der Leuchtdichte durch eine Steigerung der Ionendichte mit zusätzlichen ionenoptischen Hilfsmitteln versucht wurde unter Benützung einer Konstruktion, die gleichzeitig eine hohe Leistung verträgt. Unter diesen Gesichtspunkten kam nur ein Ganzmetallrohr in Betracht. Wie die Untersuchungen zeigten, liefert ein solches Rohr tatsächlich einen Kanalstrahl mit wesentlich größerer Leuchtdichte als eine der üblichen Konstruktionen aus Glas mit gleichem Rohr und Kanaldurchmesser.

* Vorgetragen am 2. Oktober 1952 auf der Tagung der Österreichischen Physikalischen Gesellschaft in Wien. Vgl. Physik. Verh. **3**, 224 (1952).

2. Die Versuchsanordnung.

Während der Entladungsmechanismus und insbesondere die Ionen- ausbeute von Ganzmetallkanalstrahlröhren in Untersuchungen von ZEEMANN und ORBAN [4], HAILER [5], SCHÜTZE [6] und KAMKE [7] behandelt wurden, so lagen über die Lichtausbeute bisher keine Untersuchungen vor. Lediglich SHERWIN und DEMPSTER [8] wiesen im Zusammenhang mit der experimentellen Ermittlung der Feldverteilung

einer Röhre nach HAILER [5] darauf hin, daß die mit einem solchen Rohr erzeugten Kanalstrahlen eine höhere Leuchtdichte zu haben schienen als in einem gewöhnlichen, ohne jedoch dieser Frage nachzugehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls von der von HAILER als Ionen- quelle angegebenen Konstruktion ausgegangen, die aber für die Beobachtung der Lichtausbeute so umkonstruiert werden mußte, daß neben einer unabhängigen Variation des Druckes im Entladungs- und im Beobachtungsraum auch eine Veränderung der ionenoptischen Hilfsmittel im Entladungsraum möglich war. Als Ergebnis einer längeren Entwicklung zeigt Fig. 1 die technische Ausführung eines Ganzmetallkanalstrahlrohres, wie es in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

Wie die Fig. 1 zeigt, sind die wasser- gekühlte Kathode K und die stählerne Hohlanode A durch ein Duranglasrohr G

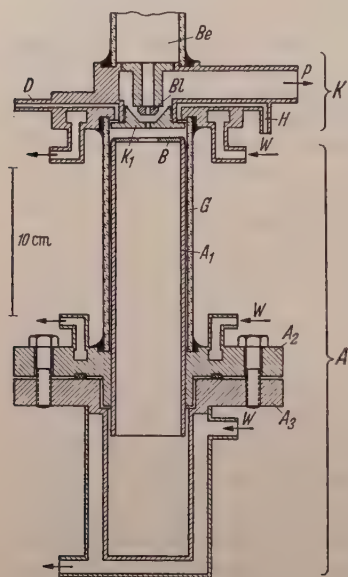


Fig. 1. Technische Ausführung eines Ganzmetallkanalstrahlrohres mit Ionenoptik.
 A Zusammengesetzte Anode; K Kathode;
 H Wasserstoffzufuhr; D Druckmeßleitung;
 P Pumpleitung; W Kühlwasser;
 Be Beobachtungsraum.

voneinander isoliert. Charakteristischerweise ist die aus mehreren Teilen A_1 , A_2 und A_3 zusammengesetzte Anode A bis nahe an die Kathode herangeführt und endet mit einer Lochblende B , deren Linsenwirkung auf die Ionen durch Blendendurchmesser und Abstand von der Kathode bestimmt wird. Die Veränderung dieser Parameter konnte nur nach Abschrauben des wassergekühlten Anodenteils A_3 erfolgen. Dabei wurde entweder bei konstantem Blendendurchmesser der Abstand der Blende durch Verschieben des Blendenrohres A_1 oder bei konstantem Abstand der Blendendurchmesser durch Auswechseln der Blende B verändert. Der Abstand der Ionenlinse von der Kathode war mit Hilfe einer Noniusablesung reproduzierbar einstellbar. Die Anode lag auf Hochspannung

und war zur Kühlung über zwei Wasserwiderstände direkt an die Wasserleitung angeschlossen.

Bei den Untersuchungen war es notwendig, die Drucke im Beobachtungs- und im Entladungsraum unabhängig voneinander zu verändern, um die Leuchtdichte des Strahls, einerseits bei konstantem Druck im Beobachtungsraum in Abhängigkeit von den wesentlichen Parametern im Entladungsraum und andererseits bei konstanten Entladungsbedingungen und verschiedenen Beobachtungsdrucken, messen zu können. Zu diesem Zweck war der Zwischenpumpraum in der Kathode durch eine Pumpleitung mit großem Querschnitt an eine dreistufige Hg-Diffusionspumpe angeschlossen und stand durch den auswechselbaren Kathodenkanal K_1 bzw. durch die ebenfalls auswechselbare Blende Bl mit dem Entladungsraum bzw. mit dem Beobachtungsraum in Verbindung, der an eine weitere Hg-Diffusionspumpe angeschlossen war. Die Wasserstoffzuführungen der beiden Räume erfolgten getrennt voneinander und zwar durch eine Bohrung H in der Kathode zu dem Entladungsraum bzw. durch ein Glasrohr zu dem Beobachtungsraum. Die Druckmessung in den beiden Räumen erfolgte ebenfalls getrennt durch je ein McLEODSches Manometer, im Entladungsraum durch die Druckmeßleitung D in der Kathode. Beim Zusammenbau des Entladungsrohres mußte naturgemäß größter Wert auf eine genaue Zentrierung von Kathode und Anode gelegt werden, die durch besondere Justierlehren erleichtert wurde.

Mit der geschilderten Anordnung war es möglich, die Leuchtdichte in Abhängigkeit von den wesentlichen Versuchsparametern des Entladungsrohres systematisch zu untersuchen und auf diese Weise zu einer für eine hohe Leuchtdichte günstigen Kombination derselben zu gelangen. Damit beschäftigt sich der eine Teil der folgenden Ausführungen, während in einem weiteren die Leuchtdichte dieses Rohres mit derjenigen eines Kanalstrahlrohres der üblichen Bauart aus Glas verglichen wird. Dazu wurde die Anode des Ganzmetallrohres samt dem Isolationszylinder gegen ein gleich weites Glasrohr von 300 mm Länge ausgetauscht, das mit einer flachen, wassergekühlten Anode aus Kupfer abgeschlossen war. Angeregt wurden die Röhren mit einer Stabilvoltanlage in GREINACHER-Schaltung.

Bei den Versuchen wurde die Lichtemission jeweils in natürlicher Größe auf den Spalt eines Steinheilschen Spektrographen GH in mittlerer Brennweite (650 mm) abgebildet, wobei das von den bewegten Kanalstrahlröhren herrührende Leuchten, die „bewegte“ Intensität, sowie das von den dagegen als ruhend zu betrachtenden Atomen des Füllgases herrührende Leuchten, die „ruhende“ Intensität, durch Neigen des Rohres um 30° gegen die Vertikale voneinander getrennt wurden. Auf diese Weise war es möglich, den Einfluß der Versuchsbedingungen

nicht nur auf die Gesamtintensität, sondern auch auf die „bewegte“ und die „ruhende“ getrennt voneinander zu untersuchen. Die abgebildete Stelle des Kanalstrahls war bei allen Aufnahmen 58 mm vom Eintrittsort des Kanalstrahls in die Kathode entfernt. Für beide Versuchsrohre wurde für die BALMER-Linie H_β eine große Zahl von Aufnahmen bei verschiedenen Versuchsbedingungen erhalten, von denen eine als Beispiel in Fig. 2 wiedergegeben ist. Wie man sieht, sind „bewegte“ und „ruhende“ Intensität deutlich voneinander getrennt.



Fig. 2. DOPPLER-Aufnahme der BALMER-Linie H_β . Der Winkel zwischen der Visions- und der Geschwindigkeitsrichtung der Kanalstrahlen betrug 60° .

Die Auswertung der Aufnahmen lief auf eine Bestimmung der jeweiligen „ruhenden“, der „bewegten“ sowie der Gesamtintensität hinaus, die sodann von Aufnahme zu Aufnahme verglichen wurden. Zur Durchführung eines solchen Vergleichs waren einmal die Belichtungszeiten aller Aufnahmen untereinander dieselben (15 min), und zum anderen war auf jede Platte nach der Spektralaufnahme ein Intensitätsstufenfilter mit der gleichen Belichtungszeit wie die Spektralaufnahme aufgenommen worden. Zur Bestimmung der jeweiligen Intensitäten wurden dann die Spektralaufnahmen mit einem ZEISSschen Registrierphotometer¹ ausgemessen, sodann die Schwärzungskurven in Intensitätskurven umgezeichnet und schließlich die Flächeninhalte unter diesen Kurven für bewegtes und ruhendes Leuchten mit einem Planimeter

ermittelt. Diese Flächen, in den folgenden Figuren mit L bezeichnet, stellen bis auf einen bei allen Aufnahmen konstanten Proportionalitätsfaktor, auf den es bei diesem Vergleich nicht ankommt, die Leuchtdichte dar. Der Fehler der Einzelmessung war etwa 10%, wie durch eine Anzahl von Messungen bei denselben Bedingungen festgestellt wurde. Alle in den Kurvendarstellungen eingetragenen Meßpunkte sind Mittelwerte aus mehreren, meistens drei Messungen und sind mit der Angabe des mittleren Fehlers versehen.

3. Meßergebnisse und Diskussion.

In den Kurven 1 und 2 der Fig. 3 sind die Meßergebnisse über die Abhängigkeit der Leuchtdichte des Kanalstrahls vom Durchmesser der Fokussierungsblende bei konstantem Abstand von der Kathode eingetragen, wobei sich die Kurve 1 auf die Gesamtleuchtdichte bezieht, während Kurve 2 allein das bewegte Leuchten berücksichtigt. Bei diesen

¹ Das Photometer wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. WITTE, Vorstand des Instituts für Chemische und Physikalische Röntgenkunde zur Verfügung gestellt und wir möchten uns daher auch an dieser Stelle bestens bedanken.

Versuchen wurde das Rohr stets bei einer Spannung von 20 kV mit 5 mA betrieben. Der Kathodenkanal hatte bei 1,5 mm Durchmesser eine Länge von 3 mm und der Druck im Beobachtungsraum betrug $4,1 \cdot 10^{-2}$ Torr. Wie man sieht, steigt die Leuchtdichte mit abnehmendem Durchmesser der Fokussierungsblende erheblich an, wobei das Verhältnis von ruhender zu bewegter Intensität etwa 1:2 ist und nahezu konstant bleibt. Gleichzeitig mußte aber, um mit abnehmendem Blendendurchmesser die Konstanz von Strom (5 mA) und Spannung (20 kV) am Entladungsrohr zu gewährleisten, der Druck im Entladungsraum p_e entsprechend Kurve 3 in Fig. 3 wesentlich gesteigert werden.

Dieses Verhalten ist offenbar dadurch begründet, daß mit abnehmendem Blendendurchmesser bzw. zunehmender Brechkraft der elektrostatischen Linse die Entladung immer stärker konzentriert wird und ihr daher aber auch eine immer geringer werdende Fläche auf der Kathode zur Auslösung von Elektronen zur Verfügung

teht. Damit aber trotzdem für den Stromtransport genügend Ladungsträger zur Verfügung bleiben, werden dieselben offenbar in verstärktem Maße durch Ionisation im Gas gebildet, was nur durch eine Erhöhung des Entladungsdruckes bei gleichzeitiger Verringerung der freien Weglänge der Ionisierung zu erreichen ist. Dazu muß noch erwähnt werden, daß einer Verringerung des Durchmessers der Fokussierungsblende eine Grenze gesetzt ist, da schließlich die freie Weglänge der Ionisierung so klein wird, daß sich die Entladung auch in den Raum zwischen den ebenen Flächen von Kathode und Anode ausdehnt, wodurch die axiale Stromdichte wesentlich abnimmt und der Strahl nach und nach erlischt. Bei den der Fig. 3 zugrunde liegenden Bedingungen war ein einwandfreier Betrieb des Rohres nur bei Blendendurchmessern bis herunter zu 10 mm zu erreichen. Um aber von vornherein günstige und stabile Entladungsbedingungen zu gewährleisten, wurde bei allen folgenden Versuchen mit einem Blendendurchmesser von 15 mm gearbeitet.

Für die weitere Auswahl günstiger Werte wesentlicher Parameter interessierte die Abhängigkeit der Leuchtdichte vom Abstand a der Fokussierungsblende von der Kathode bei konstantem Durchmesser der

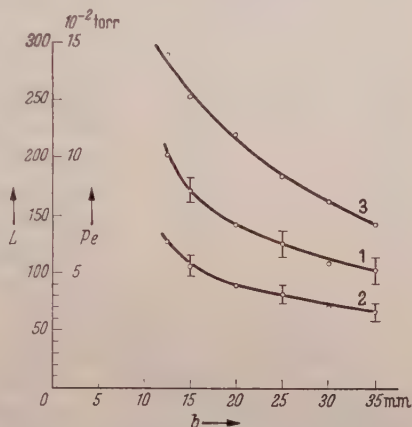


Fig. 3. Abhängigkeit der Leuchtdichte des Kanalstrahls (in willkürlichen Einheiten) bzw. des Druckes im Entladungsraum vom Durchmesser der Fokussierungsblende bei konstantem Abstand derselben (6 mm) von der Kathode und konstanten Entladungsbedingungen.

Blende (15 mm). Bei den in Fig. 4 wiedergegebenen Messungen sind der Druck im Beobachtungsraum sowie die Entladungsbedingungen dieselben wie bei den Versuchen entsprechend Fig. 3. Die beiden Kurven 1 und 2 beziehen sich wieder auf die Gesamtleuchtdichte und die des bewegten Leuchtens.

Aus den Messungen ergibt sich das interessante Resultat, daß bei einem Abstand der Fokussierungsblende von 6 mm ein Maximum der Leuchtdichte vorliegt. Der Abfall ist nach beiden Seiten etwa gleich stark und nach rechts bis zu größeren Entfernungen hin zu verfolgen. Ein entsprechendes Verhalten zeigt der Druck im Entladungsraum, um

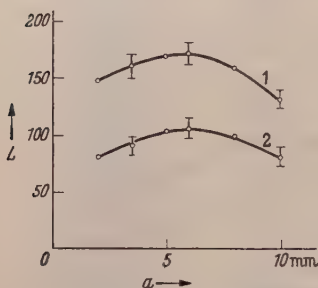


Fig. 4. Abhängigkeit der Leuchtdichte vom Abstand a der Fokussierungsblende von der Kathode bei konstantem Durchmesser der Blende (15 mm).

dabei wieder die Konstanz von Strom und Spannung zu gewährleisten; derselbe steigt mit wachsendem Abstand zunächst ebenfalls an und fällt nach dem Überschreiten eines Maximums wieder ab. Für sehr große Abstände gelangt man zu Drucken, wie sie Kanalstrahlröhren der üblichen Konstruktion bei diesem Rohrdurchmesser eigen sind, d.h. daß das Ganzmetallrohr in das übliche übergeht. Daraus ersieht man sehr deutlich das Vorhandensein einer fokussierenden Wirkung des Ganzmetallrohres auf die Entladung und einer damit verbundenen

Steigerung der Leuchtdichte. Dieser Sachverhalt wird aus den weiteren Messungen noch besser zu erkennen sein.

Um die fokussierenden Eigenschaften einer solchen Feldanordnung zusätzlich von einer anderen Seite her zu erfassen, wurde der Potentialverlauf für verschiedene Elektrodenabstände und Blendendurchmesser im elektrolytischen Trog ausgemessen. Daraus ergab sich für den Potentialverlauf $\Phi(z)$ auf der Achse, wie man ihn für die Berechnung achsnaher und gering geneigter Bahnen geladener Teilchen benötigt, näherungsweise der Ausdruck

$$\Phi(z) = 1 - e^{-kz}, \quad (1)$$

wobei die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode gleich 1 angenommen ist. In diesem Ausdruck bedeutet z die laufende Koordinate, die von der Kathode ($z=0$) zur Anode hin positiv gezählt wird und k einen von Blendenabstand und Blendendurchmesser abhängigen Faktor, der aus den Potentialmessungen empirisch ermittelt wurde. Für jeden festen Wert von z wird das Potential um so größer, je mehr k zunimmt; bei großem k steigt das Potential sehr rasch an. Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit dieses Faktors k vom Durchmesser der Fokussierungsblende bei konstantem Abstand ($a=3$ mm), während in Fig. 6 die Ab-

hängigkeit des Faktors k vom Abstand zwischen Anode und Kathode bei konstanter Blendenöffnung ($b = 15$ mm) dargestellt ist. Der Verlauf dieser Kurven ist derselbe wie von denjenigen in den Fig. 3 und 4. Dem größten Wert von k und damit dem steilsten Anstieg des Achsenpotentials $\Phi(z)$ entspricht demnach offensichtlich eine größte Konzentration des Ionenstrahls im Entladungsraum.

Bei einem Kanalstrahlrohr der üblichen Konstruktion würde sich für das raumladungsfreie Achsenpotential ein linearer Ausdruck

$$\Phi(z) = \frac{z}{A} \quad (2)$$

ergeben. A ist hierbei der Abstand zwischen Anode und Kathode, der in der Größenordnung von 300 mm liegt. Der wesentlich steilere Anstieg

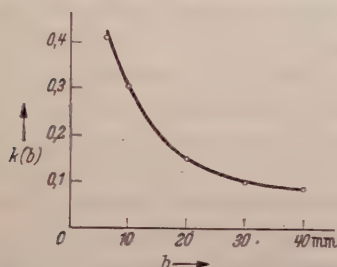


Fig. 5. Abhängigkeit des Faktors k des Achsenpotentials $\Phi(z)$ vom Durchmesser der Fokussierblende bei konstantem Abstand ($a = 3$ mm) von der Kathode.

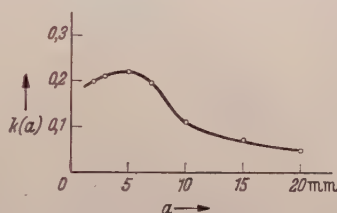


Fig. 6. Abhängigkeit des Faktors k des Achsenpotentials $\Phi(z)$ vom Abstand zwischen Kathode und Anode bei konstanter Blendenöffnung ($b = 15$ mm).

des Achsenpotentials beim Ganzmetallrohr, wie er aus dem Vergleich der Beziehungen (1) und (2) unmittelbar folgt, könnte vermuten lassen, daß ein Ganzmetallrohr einen geschwindigkeitshomogeneren Strahl liefert als ein gewöhnliches. Unter der großen Anzahl von DOPPLER-Aufnahmen bei den verschiedensten Versuchsbedingungen fand sich jedoch keine, die diese Vermutung auch nur angenähert gerechtfertigt hätte, da alle Aufnahmen praktisch dieselbe Geschwindigkeitsverteilung wie die DOPPLER-Aufnahmen der üblichen Kanalstrahlentladung ergaben. Dieser Befund stimmt mit den Untersuchungen von SHERWIN und DEMPSTER [8] über die Feldverteilung in einem HAILERschen Kanalstrahlrohr überein. Eine Erklärung dafür ergibt sich aus den im Zusammenhang mit der Fig. 3 entwickelten Gedankengängen. Infolge des wesentlich höheren Entladungsdruckes beim Ganzmetallrohr gegenüber der üblichen Konstruktion werden die Ionisierungs- und Rekombinationsweglängen stark verkürzt, so daß die Tiefe der Ionisierungs- und Rekombinationszone entsprechend verringert wird und damit die kathodennahe Zusammendrängung des Potentialgefälles in ihrer Wirkung wieder ausgeglichen erscheint.

Während bei allen vorhergehenden Untersuchungen über die Wirkung der Fokussierungsblende auf die Leuchtdichte der Durchmesser der Kathodenbohrung den konstanten Wert von 1,5 mm hatte, wurde er bei der folgenden Versuchsreihe bei Festhalten der anderen Versuchsparameter verändert. Das Ergebnis zeigen die Kurven 1 und 2 in Fig. 7. Der Druck im Beobachtungsraum betrug $4,1 \cdot 10^{-2}$ Torr, die Fokussierungsblende hatte 15 mm Durchmesser und von der Kathode einen Abstand von 6 mm, wie er sich nach den vorausgegangenen Messungen als günstig erwiesen hatte. Die Entladungsspannung betrug auch hier

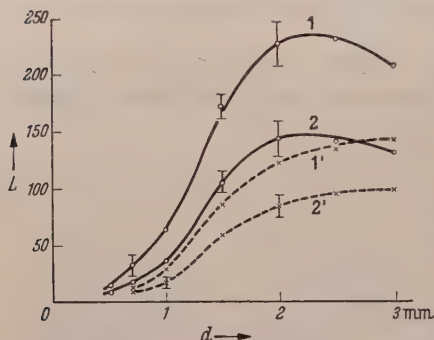


Fig. 7. Abhängigkeit der Leuchtdichte vom Durchmesser d des Kathodenkanals für das Ganzmetallrohr und das Vergleichsrohr.

20 kV und der Strom 5 mA. Die beiden Kurven 1 und 2 steigen zunächst mit zunehmendem Kanalquerschnitt steil an, überschreiten ein Maximum und fallen sodann wieder ab. Dieser Verlauf ist offenbar dadurch bedingt, daß die Teilchenzahl des hindurchtretenden Strahls und damit die Leuchtdichte mit größer werdender Kanalöffnung ansteigt, ohne daß sich die Entladung hierbei wesentlich ändert. Nun kann aber der Entladung nicht eine beliebig

große Teilchenzahl entzogen werden, da der Entladungsmechanismus die durch die auftreffenden Ionen aus der Kathode austretenden Elektronen benötigt; diese Anzahl würde aber mit größer werdendem Kanalquerschnitt beständig abnehmen. Wie die Beobachtung zeigt, reagiert darauf die Entladung mit einer Verbreiterung, also einer Verminderung der Stromdichte in der Achse zugunsten achsenferner Entladungspartien. Damit nimmt aber der von dem Spektrographen ausnutzbare Anteil des gesamten Leuchtens schließlich ab. Dabei ist natürlich eine geeignete Bemessung der für die Druckstufung im Beobachtungsraum notwendigen Blende Bl die Voraussetzung; sie hatte bei den vorliegenden Untersuchungen rechteckigen Querschnitt ($3,0 \times 0,8$ mm) und eine Tiefe von 5 mm. Als Resultat dieser Versuchsreihe ist ein Durchmesser des Kathodenkanals von 1,5 mm als günstig hinsichtlich Leuchtdichte und Druckstufung anzusehen. Dieses Ergebnis wurde bereits bei den vorhergehenden Versuchen verwertet.

Auf Grund der vorhergehenden Untersuchungen sind nun die Abmessungen eines Ganzmetallrohres für eine günstige Leuchtdichte als bekannt anzusehen und es gilt jetzt, das Verhalten eines solchen Rohres für verschiedene Stromstärken und Spannungen sowie bei verschiedenen Drucken im Beobachtungsraum zu untersuchen und die Ergebnisse mit

denjenigen an einem Kanalstrahlrohr der üblichen Bauart gewonnenen zu vergleichen.

Zunächst wurde die beschriebene Abhängigkeit der Leuchtdichte vom Durchmesser des Kathodenkanals auch für das Vergleichsrohr untersucht. Die Meßergebnisse zeigen die Kurven 1' und 2' der Fig. 7. Diese sind von demselben Typus wie die Kurven 1 und 2, nur wurde bei den Messungen an dem Vergleichsrohr das Maximum noch nicht erreicht. Bei einer Betriebsspannung von etwa 20 kV ist bei dem verwendeten Durchmesser des Vergleichsrohres der Pinsel der Entladung

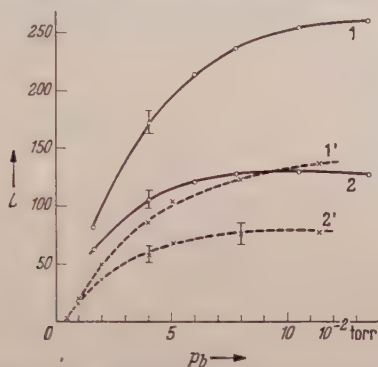


Fig. 8. Abhängigkeit der Leuchtdichte vom Beobachtungsdruck für beide Röhrentypen.

viel weniger konzentriert als bei dem Ganzmetallrohr, so daß das oben diskutierte Ausweichen des Kanalstrahls erst bei größeren Durchmessern wirksam wird. Nach diesen Ergebnissen wird man aber in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Kanalstrahlröhren den Kanal nicht größer als 2 mm wählen. Der Vergleich der beiden Versuchsreihen zeigt deutlich die Überlegenheit des Ganzmetallrohres um rund 100%.

In Fig. 8 sind für die beiden Röhrentypen die Meßergebnisse über die Abhängigkeit der Leuchtdichte vom Beobachtungsdruck bei konstanten Entladungsbedingungen (20 kV, 5 mA) eingetragen, wobei sich die Kurven 1 und 2 wieder auf das Ganzmetallrohr und die Kurven 1' und 2' auf das Glasrohr beziehen. Wie man sieht, nimmt mit steigendem Druck die Leuchtdichte des bewegten und die des Gesamtleuchtens für beide Röhren zu. Dabei überwiegt bei geringen Drucken die Leuchtdichte der bewegten Intensität die der ruhenden, während mit zunehmendem Druck dieses Verhältnis sich zugunsten der ruhenden Intensität verschiebt. Die Zunahme der Leuchtdichte der ruhenden Intensität mit dem Druck ist verständlich, weil die Zahl der vom Strahl angeregten Ruhgasatome mit dem Beobachtungsdruck wächst. Die Kurven für das bewegte Leuchten zeigen in beiden Fällen ein Sättigungsverhalten, weil die Anzahl der bewegten Atome durch die Entladungsbedingungen vorgegeben ist. Hinzu kommt eine mit dem Beobachtungsdruck wachsende

Streuung des Kanalstrahls, die sich in einer Verminderung der Leuchtdichte am Beobachtungsort auswirkt. Deshalb nimmt das bewegte Leuchten mit zunehmendem Druck schließlich wieder ab. Auch das ruhende Leuchten muß schließlich geringer werden, aber offenbar erst bei höheren Drucken. Auch hier ist die Leuchtdichte des Ganzmetallrohres etwa doppelt so groß wie die des Glasrohres.

Was die Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Entladespannung bei konstanter Stromstärke anbelangt, so nimmt diese, wie Fig. 9 zeigt, im wesentlichen proportional mit der Spannung zu. Dieses Verhalten dürfte vor allem auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Einmal muß

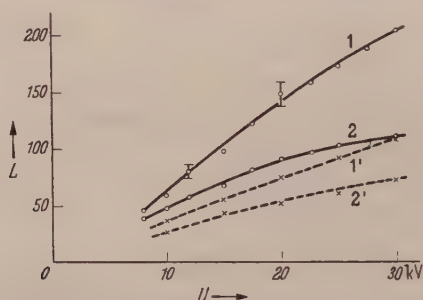


Fig. 9. Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Entladungsspannung für beide Röhrentypen bei konstanter Stromstärke (4 mA).

im Entladungsraum bei konstanter Stromstärke der Druck mit zunehmender Spannung verringert werden, was eine bessere Konzentration der Entladung mit sich bringt, und das andere Mal wird mit zunehmender Spannung auch die Geschwindigkeit der Teilchen vergrößert und dadurch die Streuung an den Molekülen des Füllgases im Beobachtungsraum verringert. Beim Ganzmetallrohr zeigt sich bei Spannungen über 20 kV für das bewegte Leuchten eine geringe Abnahme des Anstieges. Vermutlich liegt dies daran, daß die Verbesserung der Konzentration bei diesen Spannungen insofern nicht mehr so wirksam wird, weil sie von der nach Untersuchungen von HANLE [9] mit der Spannung ansteigenden Stoßauslöschung völlig verdeckt wird.

Die Versuchsergebnisse über die Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Entladungsstromstärke bei konstanter Spannung (20 kV) zeigt Fig. 10 für beide Röhrentypen. Mit zunehmender Stromstärke steigt die Stromdichte in der Achse der Entladung und damit die Zahl der durch den Kanal hindurchtretenden Teilchen. Damit erhöht sich sowohl das bewegte als auch das ruhende Leuchten mit zunehmender Entladungsstromstärke. Wie man aus den Kurven entnimmt, ist unter den vorliegenden Bedingungen das Verhältnis zwischen beiden nahezu konstant. Auch aus diesen Meßreihen erkennt man die Überlegenheit des

Ganzmetallrohres gegenüber dem Glasrohr. Einmal ist schon bei gleicher Leistung die Leuchtdichte wesentlich höher und hinzu kommt als weiterer günstiger Umstand eine höhere Belastbarkeit der Metallkonstruktion, wobei die bisherigen Leistungen am Rohr durch eine etwas veränderte Konstruktion sicher noch erhöht werden können.

Das beschriebene Rohr hat sich bei den Untersuchungen zwar recht gut bewährt, wies aber in der Abführung der Verlustleistung noch einige Mängel auf, so daß seine Belastbarkeit durch die Erwärmung der Kittstelle zwischen der Kathode und dem Isolationszylinder begrenzt war.

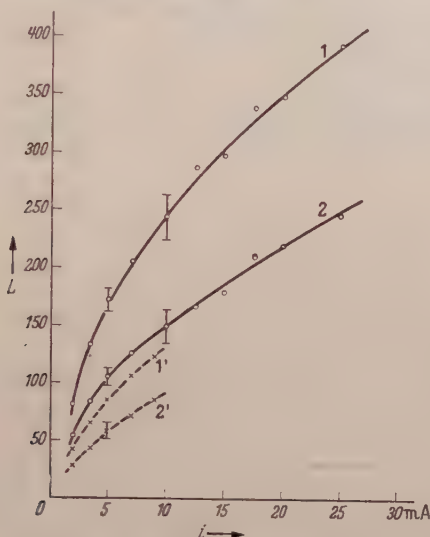


Fig. 10. Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Entladungsstromstärke für beide Röhrentypen bei konstanter Spannung (20 kV).

Verbesserungen in dieser Richtung lassen eine weitere Erhöhung der Leuchtdichte erwarten. Parallel dazu wäre bei einem Umbau des Rohres auch der mechanische Aufbau der Anode zu verbessern. Nach Fig. 1 ist die Anode wegen des Blendenwechsels aus den Teilen A_1 , A_2 und A_3 zusammengesetzt, wobei aber beim Verschrauben der Teile A_2 und A_3 der Isolationszylinder trotz kräftiger Halterung mechanisch erheblich beansprucht wird. Würde man das Blendenrohr A_1 nicht wie bisher durch die Anode, sondern durch die Kathode hindurch herausnehmen, so brauchte die Anode nicht mehr zum Öffnen eingerichtet zu sein. Damit könnten A_2 und A_3 zu einem Teil zusammengefaßt werden, die Verschraubung samt der Dichtung würden entfallen und der Anodenflansch könnte klein und leicht gehalten werden. Ferner ließe sich der Zwischenpump-raum noch etwas verkleinern und entsprechend auch die Entfernung zwischen der Eintrittsstelle des Kanalstrahls und dem Beobachtungsort.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir allerbestens für die Überlassung des Spektrographen (GH-Steinheil), durch den die Untersuchungen ermöglicht wurden.

Literatur.

- [1] MARK, H., u. R. WIERL: Z. Physik **53**, 526 (1929). — [2] GEBAUER, R.: Z. Physik **109**, 85 (1938). — [3] GEBAUER, R., u. H. RAUSCH VON TRAUBENBERG: Z. Physik **71**, 291 (1931). — [4] SEEMANN, H., u. G. ORBAN: Ann. Physik (5) **23**, 137 (1935). — [5] HALLER, C.: Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **17**, 341 (1938). — [6] SCHÜTZE, W.: Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **17**, 341 (1938). — [7] KAMKE, D.: Z. Naturforsch. **4a**, 391 (1949). — Z. Physik **128**, 212 (1950). — [8] SHERWIN, C. W., and A. J. DEMPSTER: Physic. Rev. (2) **55**, 582 (1939). — [9] HANLE, W.: Physik. Z. **38**, 995 (1937).

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Der Mechanismus des Lewis-Rayleigh-Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs*.

Von

LUDOLF-HEINRICH REINECKE.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. Februar 1953.)

Auf Grund der Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls von $D(N_2) = 9,76$ eV werden im ersten Teil die bisherigen Nachleuchttheorien diskutiert. Dabei führen Überlegungen über die Rekombination der N-Atome im Dreierstoß zu der Erkenntnis, daß die Intensitätsverteilung des Nachleuchtspektrums durch eine Überlagerung derartiger Rekombinationsvorgänge sowohl an N_2 -Molekülen als auch mit großer Wirksamkeit an Fremdgasmolekülen zu deuten ist. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse von experimentellen Untersuchungen aufgeführt, welche die theoretischen Überlegungen bestätigen.

In einer Reihe neuerer Arbeiten^{1,2,3,4,5} wird für die Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls der Wert $D(N_2) = 9,76$ eV (früher 7,38 eV) gefordert. Das läßt eine kritische Überprüfung der Theorien über das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs notwendig erscheinen. Die folgende Untersuchung beschränkt sich dabei auf das sog. LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchten des aktiven Stickstoffs⁶. Dieses wird beim Abpumpen des nachleuchtenden Gases aus einer geeigneten, anregenden Entladung oder nach Abschalten dieser Entladung beobachtet, besitzt eine große Lebensdauer (bis zu Stunden) und gestattet damit, die Voraussetzung zu machen, daß *kurzlebige*, angeregte Partikel aus der Entladung für den Reaktionsmechanismus des Nachleuchtens keine Rolle mehr spielen können. Es wird das erste positive Bandensystem des Stickstoffs ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u$) in einer charakteristischen Intensitätsverteilung mit einer maximalen Anregungsenergie von 9,8 eV emittiert.

* Die vorliegende Arbeit gibt die wichtigsten Gedankengänge und experimentellen Ergebnisse einer vom Verfasser an der T. H. Braunschweig eingereichten Dissertation wieder (Braunschweig, 28. Juli 1952).

¹ GAYDON, A. G.: Nature, Lond. **153**, 407 (1944).

² GAYDON, A. G.: Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. London 1947.

³ CARIO, G., u. L. REINECKE: Abh. Braunsch. Wiss. Ges. **1**, 8 (1949).

⁴ GLOCKLER, G.: J. of Chem. Phys. **16**, 600, 602, 604 (1948).

⁵ KOPINECK, H. J.: Z. Naturforsch. **7a**, 314 (1952).

⁶ J. KAPLAN [Phys. Rev. **50**, 390 (1936)] unterscheidet beim Stickstoffnachleuchten zwischen dem LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchten und dem „Auroral-Afterglow“ oder Nordlicht-Nachleuchten. Einzelheiten und Zitate über letzteres siehe G. CARIO und U. STILLE [Z. Physik **133**, 209 (1952)].

Besonders bemerkenswert ist die selektive Anregung der B_{12} - und B_{11} -Schwingungsniveaus, welche gerade bei bzw. unterhalb dieser maximalen Anregungsenergie liegen¹.

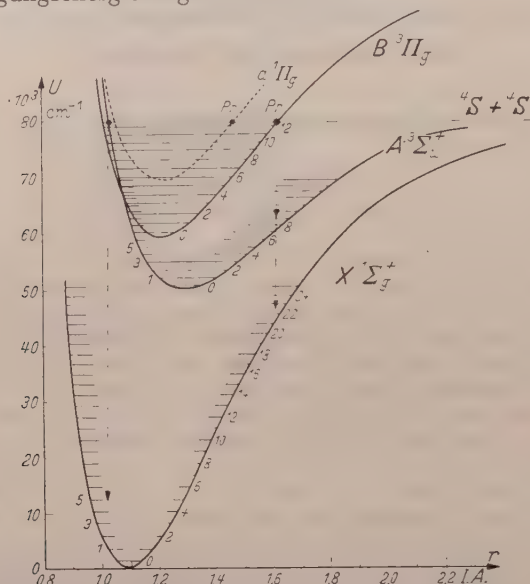


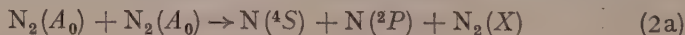
Fig. 1. Potentialkurven mit eingezeichneten Schwingungsniveaus der drei niedrigsten Elektronenkonfigurationen des N_2 -Moleküls. (Erstes positives Bandensystem entspricht Übergang $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$; P_r = Prädissoziationsstelle.)

Diskussion der theoretischen Möglichkeiten.

Nach der CARIO-KAPLANSCHEN Theorie soll die selektive Anregung durch Stöße zweiter Art zwischen metastabilen N_2 -Molekülen (im $A^3\Sigma_u^+$ Zustand) und metastabilen $N(^2P)$ - bzw. $N(^2D)$ -Atomen erfolgen.



Es ergibt sich bei Verwendung der höheren Dissoziationsenergie nun die Schwierigkeit, daß der angegebene Nachlieferungsprozeß für 2P -Atome

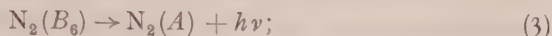


d.h. also die Dissoziation eines N_2 -Moleküls und die Anregung eines Atomes zum 2P -Zustand mit Hilfe der Anregungsenergie zweier $N_2(A)$ -Moleküle energetisch nicht mehr möglich ist (Differenz 1 eV).

Es bleibt zunächst nur die Möglichkeit, daß 2D -Atome gemäß einem (2a) analogen Stoßprozeß (2b) gebildet werden und die Anregung nach

¹ KNESER, H. O.: *Ergebn. exakt. Naturw.* 8, 229 (1929).

(1b) hervorrufen. Da nun die Lebensdauer der metastabilen $N_2(A)$ -Moleküle gegenüber Strahlung höchstens etwa 10^{-3} sec beträgt¹, werden die von der Entladung stammenden A -Moleküle sehr schnell verbraucht sein. Ihre Nachlieferung erfolgt zwar durch den Strahlungsvorgang des Nachleuchtens



aber, da zur Anregung eines (B_6)-Moleküls (1b) zwei (B_6)-Moleküle² strahlen müssen (3), um die für (2b) erforderlichen zwei A -Moleküle zu schaffen, erschöpft sich dieser Zyklus sehr schnell.

Da also auch keine 2D -Atome in genügender Anzahl nachgebildet werden, spielt der CARIO-KAPLANSche Prozeß also nur so lange eine Rolle, als von der anregenden Entladung genügend metastabile Atome vorhanden sind. Die maximalen Lebensdauern der noch aus der Entladung stammenden 2P - und 2D -Atome gegenüber Strahlung betragen³

$$^2P: \sim 4 \text{ sec}, \quad ^2D: \sim 4 \cdot 10^4 \text{ sec}.$$

Sie unterscheiden sich also um vier Zehnerpotenzen. Während der Dauer des Nachleuchtens beobachtet man trotz der unterschiedlichen Lebensdauern der metastabilen Atome keine wesentliche Änderung der selektiven Anregungen. Daraus kann man schließen, daß eine Anregung durch, aus der Entladung stammende, metastabile Atome ausschließlich innerhalb oder in unmittelbarer räumlicher und zeitlicher Nähe der Entladung mit großer Wahrscheinlichkeit erfolgt. An dieser Stelle ergibt sich allerdings aus einer Berechnung der Stoßzahlen für den Prozeß (1b), daß er den später zu besprechenden Anregungsprozessen durch Rekombination bei einer plausiblen 2D -Anfangskonzentration um eine Größenordnung überlegen ist. Die metastabilen Atome verlieren also hierbei und durch Stöße mit der Wand schon frühzeitig ihre Anregungsenergie und kommen für das langdauernde LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchten nicht mehr in Frage.

Als weitere Anregungsmöglichkeit des Nachleuchtens ist schon seit langem^{4, 5, 6} die Rekombination von N-Atomen erkannt worden. Hierbei ist die zur Verfügung stehende Energie gleich der Dissoziationsenergie zuzüglich von kinetischer Energie der Atome. Das stimmt bei Verwendung des neuen $D(N_2)$ -Wertes (9,76 eV) gerade mit der maximalen

¹ JANIN, J.: Diss. Paris 1946.

² Die Bruttobilanz der Prozesse (1b) und (2b) erfordert drei $N_2(A_0)$, d. h. drei strahlende (B_4)-Moleküle. Eines dieser $N_2(A_0)$ wird jedoch durch Rekombination der in (1b) und (2b) gebildeten $N(^4S)$ nachgeliefert (s. weiter unten).

³ NICOLET, M.: Le problème atomique dans l'atmosphère supérieure. Inst. roy. météor. de Belg. Mémoires XI. — TA-YOU-WU: Phys. Rev. **66**, 65 (1944).

⁴ LEWIS, P.: Astrophys. J. **18**, 258 (1903).

⁵ SPONER, H.: Z. Physik **34**, 622 (1925).

⁶ HEBB, H., u. H. SPONER: Phys. Rev. **59** (1941).

Anregungsenergie des Nachleuchtens überein, was sehr für diesen Mechanismus spricht. Allerdings ist die Art, in der die insgesamt verfügbare Energie auf ein N_2 -Molekül vereinigt wird, und zu dessen Anregung in den *B*-Zustand führt, bisher nicht befriedigend geklärt worden. Erst kürzlich hat OLDENBERG¹ noch darauf hingewiesen, daß die Vorstellung, die im rekombinierenden Molekül zunächst als Schwingungsenergie vorhandene Energie würde als Elektronenanregungsenergie von einem dritten Stoßpartner übernommen, nicht richtig sein kann. Diese Frage und die weitere, ob die relativ seltenen Dreierstöße für die beobachtete Intensität des Nachleuchtens verantwortlich gemacht werden können, sollen im folgenden untersucht werden.

Grundsätzlich kann eine Rekombination von Atomen nur erfolgen, wenn das neugebildete Molekül entweder durch Energieabgabe stabil wird oder unter Beibehaltung seiner Rekombinationsenergie durch einen „strahlungslosen Übergang“ einen neuen stabilen Elektronenzustand einnimmt. Eine Energieabgabe durch Strahlung hat eine verschwindend geringe Wahrscheinlichkeit, da die Stoßdauer zwischen den Atomen (etwa 10^{-13} bis 10^{-14} sec) im allgemeinen um 5, im Falle des *A*-Zustandes sogar um 10 Zehnerpotenzen unter der Lebensdauer gegenüber Strahlung liegt. Ein strahlungsloser Übergang beim Zweierstoß, also eine Rekombination als inverse Prädissoziation, ist beim N_2 über die von VAN DER ZIEL² und anderen untersuchte Prädissoziation im B_{12} -Niveau denkbar³. Da sie aber, solange keine Störung der Potentialverhältnisse hinzukommt, eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzt, die auch nur für wenige Rotationsniveaus die Größenordnung eines Übergangs unter Strahlung erreicht, kann dieser Fall ebenfalls unberücksichtigt bleiben.

Es kommt also nur eine Rekombination im Dreierstoß in Frage. Vorstellungen über die Wahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes bzw. über die Ermittlung der Stoßzahlen sind von W. STEINER⁴ und A. EUCKEN⁵ entwickelt worden. Danach kann man sich den Dreierstoß auf zwei Arten denken.

Einmal können zwei Atome in ihren gegenseitigen Einflußbereich gelangen und während der kurzen Stoßdauer ein Quasimolekül bilden, auf das ein drittes Molekül trifft. Die Konzentration dieser Quasimoleküle und damit die Zahl der Dreierstöße hängt in starkem Maße außer von der Häufigkeit der Stöße zwischen zwei N-Atomen von der Dauer dieser Stöße, d. h. der Lebensdauer der Quasimoleküle ab. Diese

¹ OLDENBERG, O.: Phys. Rev. **87**, 786 (1952).

² ZIEL, A. VAN DER: Physica, Haag **4**, 373 (1937).

³ CARIO, G., u. L. REINECKE: Abh. Braunsch. Wiss. Ges. **1**, 8 (1949).

⁴ STEINER, W.: Z. phys. Chem. Abt. B **15**, 263 (1932).

⁵ EUCKEN, A.: Lehrbuch der Chemischen Physik, Bd. II/1. Leipzig 1943.

Stoßdauer ist um so kleiner, je stärker das Potential ist, unter dem die beiden Atome miteinander stoßen. W. STEINER erhielt sie, indem er das Zeitintegral beim Durchlaufen der bekannten Potentialkurve des stabilen N_2 -Moleküls bestimmte.

Zum anderen kann ein Atom mit einem Molekül zusammentreffen und mit diesem gemeinsam ein neues Quasimolekül bilden, auf das dann ein weiteres Atom trifft. Hierbei geht die Rekombination in unmittelbarer Nähe des den Vorgang ermöglichenden Moleküls vonstatten, so daß dessen Potential für die rekombinierenden Atome eine starke Störung bedeuten wird. Die Lebensdauer dieses zweiten Quasimoleküls ist bei sehr kleinen Anziehungskräften zwischen Atom und Molekül, die in der Größenordnung der VAN DER WAALSchen Kräfte liegen, wesentlich größer als bei den Quasimolekülen, die von zwei N-Atomen unter starken Bindungskräften gebildet werden.

Für die Errechnung der Anzahl der Dreierstöße spielt weiterhin die Größe der Stoßradien eine Rolle. Diese können beim Stoß zwischen zwei Atomen nach W. STEINER aus dem Verlauf der wirksamen Potentialkurve und der Größe der mittleren kinetischen Energie, welche die beiden Atome in Richtung ihrer Kernverbindungsline haben, abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich, daß die Stoßradien beim Übergang zu tieferen Temperaturen größer werden. Diese Zunahme beträgt bei den relativ steilen Potentialkurven des A- und X-Zustandes des N_2 -Moleküls bei Temperaturenniedrigung von Zimmertemperatur auf -180°C nur etwa 10%, muß aber bei breiten Potentialmulden mit relativ schwachem Minimum viel größere Werte annehmen.

Bei einer Durchrechnung der Stoßzahlen wurden folgende Stoßprozesse angenommen:

I. Rekombination im Zweierstoß in den $N_2(A)$ -Zustand und nachfolgende Stabilisierung durch Emission $N_2(A) \rightarrow N_2(X)$.

II. Rekombination in den $N_2(A)$ - oder $N_2(X)$ -Zustand und Stabilisierung durch einen Stoß mit einem N_2 -Molekül (Dreierstoß).

III. Anlagerung eines N-Atoms an ein $N_2(X)$ -Molekül und Stoß eines weiteren N-Atoms mit Rekombination in unmittelbarer Nähe des $N_2(X)$ -Moleküls (Dreierstoß).

Aus den beobachteten Prädissoziationsstellen im $B(^3\Pi_g)$ - und im $a(^1\Pi_g)$ -Zustand^{1,2,3} geht hervor, daß aus der Atomtermkombination $^4S + ^4S$ außer den bekannten $A^3\Sigma_u^+$ und $X^1\Sigma_g^+$ -Molekültermen noch die Bildung weiterer Molekülzustände möglich ist, denen man aus theoretischem Grunde die Terme $^5\Sigma$ und $^7\Sigma$ zuordnet⁴. Da diese als

¹ ZIEL, A. VAN DER: Physica, Haag 4, 373 (1937).

² ZIEL, A. VAN DER: Physica, Haag 1, 353 (1934).

³ HERZBERG, G.: Briefliche Mitteilung 1951.

⁴ HERZBERG, G.: Molekülspektren und Molekülstruktur, Bd. I. Dresden 1939.

End- oder Ausgangsniveaus von Molekülspektren bisher nicht beobachtet wurden, können sie nur reine Abstoßungspotentialkurven oder solche mit einem verschwindend kleinen Minimum besitzen. Wird dieses in der Größenordnung einer VAN DER WAALSchen Bindung angenommen, so kann man unter Annahme der oben besprochenen inversen Prädissoziation zu einem weiteren Stoßprozeß IV kommen, der in seiner Art dem unter II. aufgeführten entspricht.

IV. Rekombination über den $N_2(^5\Sigma)$ oder $N_2(^7\Sigma)$ -Zustand und die Prädissoziationsstelle in den N_2 B -Zustand bei einem Stoß mit einem N_2 -Molekül (Dreierstoß).

In nachstehender Tabelle 1 sind die hierbei errechneten effektiven Stoßzahlen z und die Halbwertszeiten t (in der die Zahl der Stöße auf die Hälfte herabgesunken ist), aufgeführt¹.

Tabelle 1.

Prozeß	Effektive Stoßzahl z $\text{cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$	Halbwertszeit t sec
I	$6,1 \cdot 10^8$	$0,81 \cdot 10^5$
II	$1,94 \cdot 10^{11}$	498
III	$3,19 \cdot 10^{12}$	33
IV	$2,8 \cdot 10^{12}$	35

Daraus geht hervor, daß nur die letzten drei Stoßprozesse in Frage kommen und dabei die Stoßprozesse III und IV um mehr als eine Größenordnung häufiger verlaufen. Der Mechanismus des Stoßprozesses II, nach dem bisher die Anregung

des $B^3\Pi_g$ -Niveaus so schwer verständlich war², ist also verhältnismäßig unwahrscheinlich. Während der Stoßprozeß IV als angeregte Moleküle nur B -Moleküle liefert, kann man bei Stoßprozeß III zunächst nichts über die Wahrscheinlichkeit der Bildung von B -, A - oder X -Molekülen aussagen. Sicher ist eine sehr starke Störung der Potentialverhältnisse des rekombinierenden Moleküls vorhanden, so daß sich in großem Maße ähnlich wie bei IV B -Moleküle bilden können. Die Wahrscheinlichkeit hängt stark davon ab, welche Energien der dritte Stoßpartner aufzunehmen vermag. Setzt man ganz grob für alle Molekülzustände, die sich bilden können, gleiche Stoßausbeute und gleiches statistisches Gewicht an, so werden mindestens etwa $\frac{2}{3}$ der nach III und IV angeregten Moleküle B -Moleküle sein. Es tritt also überwiegend der Fall ein, daß die beiden N-Atome nach Prozeß III und IV unter Wirkung ganz schwacher Bindungskräfte zusammentreten, ihre Rekombinationsenergie als potentielle Energie vollerhalten bleibt und eine Umlagerung der Elektronenkonfiguration in den stabilen B -Zustand erfolgt. Hierbei ist die Anwesenheit des dritten Stoßpartners nur als eine Art Katalysator erforderlich, der für eine genügend große Störung der Potentialverhält-

¹ Der Rechnung lagen folgende Werte zugrunde: Druck $p = 0,2$ Torr, Temperatur $T = 293^\circ \text{ K}$, Dissoziationsgrad 1 %, nähere Einzelheiten s. Fußnote 1, S. 369.

² OLDENBERG, O.: Phys. Rev. **87**, 786 (1952).

nisse sorgt, um diesen strahlungslosen Übergang in den stabilen Molekülzustand mit hoher Wahrscheinlichkeit zu ermöglichen.

Bei einem Vergleich der errechneten Halbwertszeiten mit den experimentell beobachteten muß man beachten, daß die Stoßausbeute bei der Rechnung gleich 1 gesetzt wurde, die Halbwertszeiten bei einer geringeren Ausbeute also größer werden. Experimentell findet man im allgemeinen noch kürzere Halbwertszeiten. Das ist dadurch zu erklären, daß einmal die Rekombination von N-Atomen häufig an den Wandungen der Apparatur erfolgen wird¹, man also immer eine Überlagerung von Wandrekombination und Volumenrekombination hat, und zum anderen beigemengte Fremdgase als dritte Stoßpartner bei der Rekombination noch eine große Rolle spielen können.

Wie oben beschrieben, ist die Rekombination vornehmlich als eine Art inverse Prädissoziation in Gegenwart eines dritten Stoßpartners anzusehen. Dabei sollte zunächst zu erwarten sein, daß die gesamte Rekombinationsenergie beim rekombinierten Molekül bleibt und damit die Nachleuchtemission nur vom B_{12} -Niveau ausgeht. Die Untersuchung des Nachleuchtspektrums ergibt aber auch Banden wechselnder Intensität, die von niederen Schwingungsniveaus ausgehen (s. z. B. Fig. 2 und 3). Daraus geht hervor, daß der dritte Stoßpartner auch hier in der Lage sein muß, gewisse Energiebeträge zu übernehmen. Eine Abgabe von Schwingungsenergie des rekombinierten Moleküls durch nachfolgende Stöße ist nicht wahrscheinlich, weil man das N_2 -Molekül nach BETHE und TELLER^{2,3} diesem Vorgang gegenüber als metastabil ansehen kann und außerdem bei den üblichen Drucken die Zeit zwischen zwei Stößen im Mittel 10^{-6} sec beträgt, während die Lebensdauer gegenüber Strahlung hier nur 10^{-8} sec ausmacht. Es besteht also auf Grund dieser Tatsache die Möglichkeit, aus der Intensitätsverteilung des Nachleuchtspektrums Rückschlüsse zu ziehen, welche Energiebeträge der dritte Stoßpartner auf Grund seiner Quantenzustände aufzunehmen vermag. Zunächst ist folgende Überlegung zu treffen. Da die thermisch bedingte kinetische Energie der stoßenden Atome (0,01 bis 0,1 eV) klein ist gegenüber den Energieänderungen, die durch Übertragung von Elektronenanregungsenergie auf den *dritten Stoßpartner* entstehen können, darf man beim dritten Stoßpartner wie bei einem Stoß zweiter Art das FRANK-CONDON-Prinzip nicht außer acht lassen. Das FRANK-CONDON-Prinzip bezieht sich hier in einem etwas weiter gefaßten Sinne auf den

¹ HERZBERG, G.: Z. Physik **49**, 512 (1928).

² BETHE, H. A., u. E. TELLER: Deviations from Thermal Equilibrium in Shock Waves. Rep. No. X-117. Ballistic Res. Labor, Aberdeen 1945.

³ EUCKEN, A., u. BECKER: Z. phys. Chem. Abt. B **27**, 235 (1934). — EUCKEN, A., u. JAACKS: Z. phys. Chem. Abt. B **30**, 85 (1935). — EUCKEN, A., u. E. NEUMANN: Z. phys. Chem. Abt. B **36**, 163 (1937).

Vorgang der Verteilung der Gesamtenergie während des Dreierstoßes auf die beiden zum Schluß zurückbleibenden N_2 -Moleküle. Demnach kann man annehmen, daß sich bei einer Rekombination im Dreierstoß ähnlich wie bei einem Stoß zwischen zwei Molekülen die Schwingungsenergie des dritten Stoßpartners, hier also des stabilen N_2 -Moleküls, in der Regel höchstens um ein Schwingungsquant bzw. bei Übertragung von Elektronenanregungsenergie der Kernabstand nur um kleine Beträge ändert.

Über das *rekombinierende N_2 -Molekül* kann man während der Rekombination nur aussagen, daß es einen durch die Rekombinationsenergie gegebenen Gesamtenergieinhalt besitzt und die Annäherung der beiden Atome bei der äußerst schwachen Anziehung verhältnismäßig langsam erfolgt. Die potentielle Energie selbst besitzt wegen des störenden Potentials des dritten Stoßpartners und wegen der gegenüber einem stabilen Molekül kurzen Lebensdauer sicher eine weitgehende Unschärfe, so daß hier das FRANK-CONDON-Prinzip *nicht* zu berücksichtigen ist.

Die Aufteilung der Rekombinationsenergie wird also im wesentlichen nur durch die Energiesprünge festgelegt, welche der dritte Stoßpartner auf Grund seines Termschemas und des FRANK-CONDON-Prinzips ausführen kann. Das bedeutet für ein $N_2(X)$ -Molekül, daß es etwas Schwingungsenergie und bei Anregung des a - oder A -Niveaus nur Elektronenanregungsenergie von mehr als 5 eV aufnehmen kann. Es ist also bei der Rekombination als dritter Stoßpartner verhältnismäßig ungeeignet und kann im allgemeinen nur eine Bevorzugung der B_{10} -, B_{11} - und B_{12} -Zustände beim rekombinierten Molekül hervorrufen.

Die experimentellen Untersuchungen des LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchtens zeigen übereinstimmend, daß das Nachleuchten nur bei einem bestimmten Zusatz von Fremdgasen beobachtet werden kann¹. Das läßt vermuten, daß bestimmte Fremdgase auch beim eigentlichen Rekombinationsvorgang als dritte Stoßpartner eine Rolle spielen. Da ihre Konzentration nur gering ($\sim 0,1\%$) zu sein braucht, muß die dadurch bedingte geringe Stoßwahrscheinlichkeit durch einen größeren Wirkungsbereich und durch eine längere Lebensdauer der Quasimoleküle ausgeglichen werden. In den überwiegenden, experimentell realisierbaren Fällen ist ein gewisser Sauerstoffgehalt vorhanden, der in der Entladung zu den verschiedenen Stickstoffsauerstoffverbindungen führt, die durchweg auf Grund ihres Dipolmoments oder ihrer gewissen Affinität zu den N-Atomen die obigen Bedingungen erfüllen. In diesem Fall darf man annehmen, daß das Quasimolekül nicht nur während des eigent-

¹ PIRANI, M., u. E. LAX: Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 2, 203 (1922). — HERZBERG, G.: Z. Physik 26, 885 (1928). — WILLEY, E. B. J.: J. of Chem. Soc. 1930, 336.

lichen Stoßvorganges beständig ist, sondern daß es gewissermaßen durch eine Art Adsorption der N-Atome an den mehratomigen Fremdgasmolekülen gebildet wird. Ersetzt man z. B. beim Stoßprozeß III die N_2 -Moleküle durch NO_2 -Moleküle als dritte Stoßpartner in einer Konzentration von 0,1% und nimmt man an, daß sich N-Atome nur für die Dauer von etwa 10^{-9} sec an dieses dreiatomige Molekül anlagern, so erhält man für die Nachleuchtdauer Halbwertszeiten von wenigen Sekunden. Eine Lebensdauer von 10^{-9} sec liegt zwar um drei Zehnerpotenzen höher als diejenigen der N-N- und N_2 -N-Quasimoleküle, wie sie in den oben durchgerechneten Prozessen angenommen wurden; sie ist aber noch um eine Größenordnung geringer als die Lebensdauer gegenüber Lichtemission, so daß derartige Quasimoleküle spektroskopisch noch nicht nachweisbar sind. Die Wirksamkeit der Fremdgase muß auch aus der Änderung der Intensitätsverteilung des Nachleuchtspektrums bei Änderung des Fremdgaszusatzes hervorgehen. Denn nach den oben besprochenen Überlegungen müssen Fremdgase als dritte Stoßpartner in der Lage sein, andere Energiebeträge, als es den N_2 -Molekülen möglich war, zu übernehmen und damit die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Schwingungsniveaus im *B*-Zustand zu ändern.

Besonders mehratomige Fremdgase mit ihrer großen Termmannigfaltigkeit werden in der Lage sein, eine große Skala eng beieinander liegender Energiequanten aufzunehmen und damit eine verhältnismäßig gleichmäßige Besetzung auch der niederen Schwingungsniveaus im *B*-Zustand hervorrufen. Dann wäre die Intensitätsverteilung des Nachleuchtspektrums durch Überlagerung von Rekombinationsprozessen im Dreierstoß sowohl an N_2 -Molekülen als auch an Fremdgasmolekülen zu deuten.

Experimentelle Untersuchungen.

Zur Prüfung der angeführten theoretischen Überlegungen wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen¹ angestellt, von denen hier nur die wesentlichsten Ergebnisse genannt werden sollen.

Versuchsbeschreibung. Bei 0,1 bis 0,5 Torr strömte Bombenstickstoff durch eine elektrodenlose Ringentladung, um dort zum Nachleuchten angeregt zu werden. Das nachleuchtende Gas wurde aus dem Anregungsgefäß (5 Liter Inhalt) mit Hilfe einer Quecksilberdiffusionspumpe laufend abgepumpt und dabei in hinreichender Entfernung von der Entladung durch ein vertikal stehendes weites Beobachtungsrohr (60 cm Länge, 5 cm Durchmesser) geführt. Am Anfang dieses Rohres konnten durch eine feine Düse dem leuchtenden Stickstoff Zusatzgase zugemischt werden. Außerdem waren die Wandungen durch Eintauchen in ein

¹ REINECKE, L.: Diss. Braunschweig 1952.

großes DEWAR-Gefäß als Thermostaten auf Temperaturen von -180°C bis 100°C zu bringen. Das Nachleuchten im Beobachtungsrohr wurde mit Hilfe eines lichtstarken 4-Prismenspektrographen (Kollimatorbrennweite: 72 cm, Kameraabrennweite: 14 cm, Kameraöffnung 1:1,4) aufgenommen. Als Plattenmaterial diente Kodak-IR-, -IN- und -IZ-Platten.

Ergebnisse.

1. Einfluß der Wandtemperatur des Beobachtungsgefäßes.

Bei Erwärmung der Wände von Zimmertemperatur bis zu 100°C sinkt die Nachleuchtintensität proportional der Temperatur ohne Änderung der Intensitätsverteilung innerhalb des ersten positiven Bandensystems im Spektralgebiet 4000 bis 9000 I. A. ab. Bei Abkühlung der

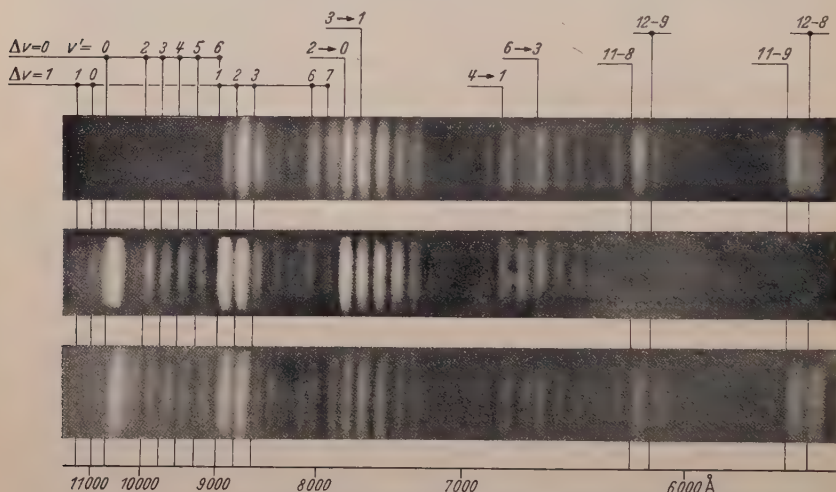


Fig. 2. Vergleich des Nachleuchtspektrums mit dem Spektrum einer Stickstoffentladung.

Wände bis -70°C steigt die Intensität stark an. Wird mit flüssiger Luft gekühlt, so ist das Nachleuchten in dem Teil des Rohres, in dem das Gas eine Temperatur von annähernd -180°C angenommen hat, nur noch schwach sichtbar, während kurz vorher ein Gebiet äußerst hellen Nachleuchtens auftritt. Die Intensität durchläuft also zwischen -70 und -180°C ein Maximum. Die Intensitätsverteilung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Das obere Bild zeigt das Spektrum auf IR-Platten (5700 bis 9000 I. A.) bei Zimmertemperatur, während unten eine Aufnahme auf einer hypersensibilisierten IZ-Platte (5700 bis 11000 I. A.) bei -40°C wiedergegeben ist (in der Mitte zum Vergleich ein Entladungsspektrum in N_2).

Als Beispiel von vielen anderen ähnlichen Aufnahmen sind in Fig. 3 Registrierkurven gezeigt, die von zwei Spektren gemacht wurden, von

denen das eine bei einer Wandtemperatur von 18°C und das andere bei Kühlung mit flüssiger Luft erhalten wurde. Aus diesem und aus anderen Aufnahmen bei Temperaturen von -40 bis -70°C geht hervor, daß bei bis -70°C und tiefer absinkenden Temperaturen die Banden, die den Übergängen

$$B_{12} - A_8, \quad B_{11} - A_9, \quad B_9 - A_7, \quad B_7 - A_6, \quad B_6 - A_3$$

$$B_{12} - A_9$$

$$B_6 - A_5$$

$$B_{12} - A_{10}$$

entsprechen, gegenüber den übrigen wesentlich stärker werden.

Eine ins einzelne gehende Deutung dieser Änderung in der Intensitätsverteilung auf Grund der früheren Überlegungen ist nur möglich, wenn alle wirksamen Dreierstoßpartner genau bekannt sind. Allgemein kann man sagen, daß die Intensitätszunahme bei tiefen Temperaturen einmal auf die Dichtezunahme und wegenger kleineren termischen Energie auf die Erhöhung der Lebensdauer der Quasimoleküle zurückzuführen ist. Die niederen kinetischen Energien bewirken auch die experimentell beobachtete stärkere selektive Anregung der B_{12} -, B_9 -, B_7 - und B_6 -Niveaus. Hingegen haben die Besetzungszahlen der niederen Schwingungszustände von B_0 bis B_4 bei tieferen Temperaturen die Tendenz, sich auszugleichen. Da als Füllgas mit Bombenstickstoff gearbeitet wurde, kann mit einem gewissen Anteil an Fremdgasen gerechnet werden, der ausreicht, um die Besetzung der unterhalb von B_{12} liegenden Schwingungsniveaus zu ermöglichen, und der gemäß den aufgenommenen Energiequanten zu den beobachteten schwankenden Besetzungszahlen führt. Bei -180°C wird nun ein großer Teil besonders der mehratomigen Stoßpartner kondensieren. Es bleibt daher nur noch ein sehr schwaches Nachleuchten, welches im wesentlichen durch die Rekombination am N_2 bedingt ist. Daß diese Schwächung durch das Absinken der Konzentration an N-Atomen hervorgerufen wird, ist nicht anzunehmen, da das schwache Nachleuchten im gesamten Beobachtungsrohr trotz erhöhter Dichte verhältnismäßig konstant bleibt. Wegen seiner geringen Intensität war eine spektroskopische Aufnahme dieses reinen N_2 -Nachleuchtens nicht möglich.

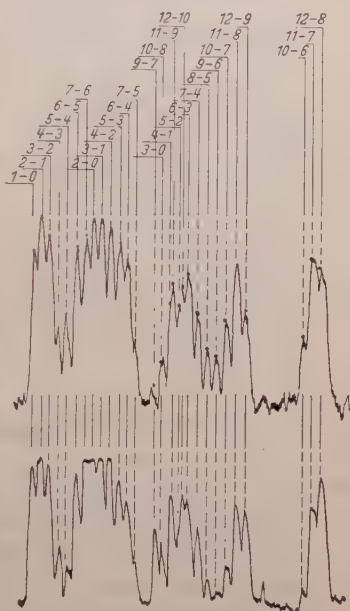


Fig. 3. Registrierkurven des Nachleuchtspektrums bei verschiedenen Wandtemperaturen.

auf dem CN-Radikal verbleibt, oder daß das CN-Radikal später bei der Rekombination zweier N-Atome als dritter Stoßpartner dient.

Fügt man bei Wandtemperaturen von -40 und -80°C einen größeren Prozentsatz von CO hinzu, so tritt das N_2 -Nachleuchten zurück, und es erscheinen im Gebiet zwischen 8000 und 11500 I.A. sehr intensive Bandengruppen, die in ihrer Wellenlänge zum Teil mit den dort beobachteten CN-Banden übereinstimmen (s. Fig. 6, oben zum Vergleich

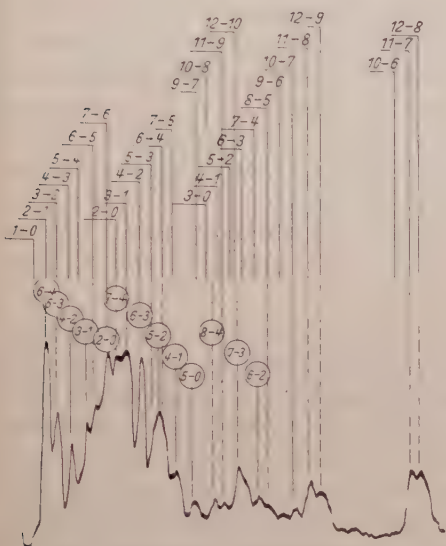


Fig. 5.

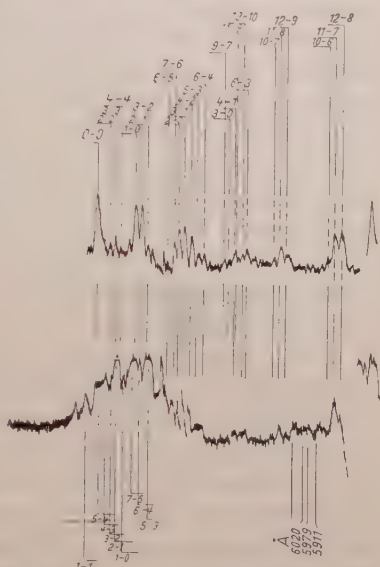


Fig. 6.

Fig. 5. Registrierung eines Nachleuchtspektrums bei schwachem CO-Zusatz (Wandtemperatur 18°C).

Fig. 6. Registrierungen von Nachleuchtspektren ohne und mit starkem CO-Zusatz (unten). Wandtemperatur -80°C . Spektralgebiet 11500 bis 5700 I.A.

das Nachleuchten ohne Zusatz). In diesem Fall überwiegen die vorhandenen Fremdgase als Dreierstoßpartner gegenüber den N_2 -Molekülen, und die selektive Anregung der B_{12} - und B_{11} -Niveaus geht gegenüber derjenigen der Niveaus B_0 bis B_4 stark zurück. Dafür treten hier die auf den dritten Stoßpartner übertragenen Energien als Emission der roten Cyanbanden wieder in Erscheinung.

Im Gegensatz zu den CO-Beimengungen wurde bei Zugabe von verdampften CCl_4 dieser sofort an der Eintrittsstelle unter starker Leuchterscheinung in CN umgesetzt. Es erscheinen dabei im Spektrum ausschließlich die roten CN-Banden mit großer Intensität im Bereich 5700 bis 8800 I.A. (das Maximum liegt bei etwa 7500 I.A.). In diesem Fall muß es sich um eine schnell verlaufende bimolekulare Reaktion mit N-Atomen handeln. Dabei bildet sich ein Reaktionsprodukt mit

niedерem Dampfdruck, das bis zur Pumpe sämtliche Glaswandungen überzieht, sich durch stundenlanges Abpumpen nicht beseitigen läßt und das Nachleuchten vollkommen unterdrückt. Erst wenn längere Zeit aktiver Stickstoff durch diese Apparaturteile gepumpt wird, dringt das Nachleuchten vom Entladungsgefäß aus wieder weiter vor. Dabei tritt vor dem nachleuchtenden Gas an den Glaswandungen eine intensive Lumineszenz auf. Diese Lumineszenz wird auch beobachtet, wenn wegen zu niedrigen Druckes kein Nachleuchten mehr auftritt. Nach Abschalten der anregenden Entladung besitzt die Lumineszenz eine größere Lebensdauer als das eigentliche Volumennachleuchten. Sie ist als Chemilumineszenz zu deuten, die bei der Reaktion zwischen N-Atomen und an der Glaswandung adsorbierten Molekülen auftritt. Diese Lumineszenz kann als empfindlicher Nachweis für N-Atome dienen. Beseitigt man wieder den restlichen O_2 -Gehalt des Füllgases, so wird das Nachleuchten auch diesmal äußerst lichtschwach, obwohl genügend N-Atome vorhanden sind, um die Lumineszenz an den Glaswandungen stark hervortreten zu lassen. Die Nachleuchtdauer scheint sich zu vergrößern (hier von 90 auf 120 sec).

Die Zugabe einer Spur O_2 , von CO und auch Methylalkohol stellt die alte Nachleuchtintensität augenblicklich wieder her, wobei die Lumineszenz verschwindet. Dieser Vorgang ließ sich beliebig wiederholen. Daraus ist wiederum zu schließen, daß auch für das Gasvolumen ein Fremdgaszusatz erforderlich ist, wenn man das Nachleuchten mit einiger Intensität beobachten will. Wird dieser Zusatz beseitigt, so tritt die Volumenrekombination, die nur noch an N_2 -Molekülen erfolgen kann, stark zurück, und die N-Atome werden im wesentlichen nur noch an den Wandungen bei der Chemilumineszenz verbraucht und dort auch rekombinieren. Die Konzentration der N-Atome sinkt also bei fehlendem Fremdgaszusatz langsamer, da die Volumenrekombination geringer geworden ist und nicht schneller, weil etwa die Wandkatalyse überwiegt. Die experimentelle Beobachtung, daß das Nachleuchten bzw. die Wandlumineszenz bei fehlendem Fremdgaszusatz verlängert wird, bestätigt diese Anschauung. Die Wandkatalyse wird im normalen Falle schon durch die an den Glaswänden durchweg adsorbierte Wasserhaut herabgemindert. Sie kann aber bei besonderer Präparation¹ fast ganz ausgeschaltet werden. Hält man nun noch den wirksamen Fremdgaszusatz im Gasvolumen sehr gering, so wird man damit zu den sehr langen Nachleuchtzeiten kommen, wie sie LORD RAYLEIGH¹ beobachtet hat.

Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse bestätigen damit weitgehend die Erkenntnis, daß die Intensitätsverteilung im Spektrum des LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchtens von der Art der Stoßpartner abhängig

¹ LORD RAYLEIGH: Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A **151**, 567 (1935).

und als eine Überlagerung von Rekombinationsprozessen im Dreierstoß an N_2 -Molekülen und vor allem an Fremdgaspartikeln zu deuten ist. Dabei spielen die dritten Stoßpartner die Rolle eines Katalysators, der den rekombinierenden N-Atomen direkt die Vereinigung in den $B^3\Pi_g$ -Zustand, den oberen Term der Nachleuchtemission, ermöglicht.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. G. CARIO sowie Herrn Professor Dr. U. STILLE für wertvolle Anregungen und Diskussionen und für die Förderung der experimentellen Arbeiten recht herzlich danken. Ebenso gebührt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel.

Braunschweig, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Brechzahl und die Dicke dünner anodisch erzeugter Aluminiumoxydschichten.

Von

R. BAHN und O. BÖTTGER.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 18. März 1953.)

Die Dicke und die Brechzahl dünner anodisch erzeugter Aluminiumoxydschichten werden mit zwei interferometrischen Methoden bestimmt. Es zeigt sich, daß die Dicke nicht linear mit der Oxydationsspannung zunimmt und daß die Brechzahl konstant ist ($n = 1,535 \pm 0,005$).

Für die Untersuchung dienten Aluminiumoxydschichten, die nach dem von K. STROHMAIER¹ angegebenen Verfahren hergestellt waren, wobei verdünnte Salzsäure ohne Zusatz zum Abätzen der Aluminiumfolien Verwendung fand. Die Brechzahl- und Dickenbestimmung erfolgte mit Hilfe eines KÖSTERSSchen Interferenzprismas nach den von G. C. MÖNCH² angegebenen Verfahren. Mit einer Quecksilberhochdrucklampe war es möglich, die für einen Teil der Messung erforderliche punktförmige Strahlenquelle herzustellen.

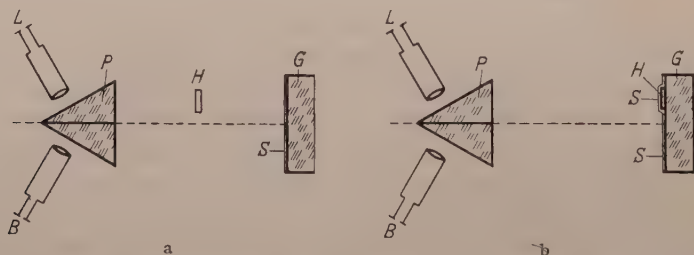


Fig. 1a u. b. Interferentielle Meßanordnung nach G. C. MÖNCH. a Zur Bestimmung von $(n-1)d$; b zur Bestimmung von d . L Lichtquelle; B Beobachtungfernrohr oder Kamera; P KÖSTERSSches Interferenzprisma; H Häutchen; S Verspiegelung; G plane Glasplatte.

Die erste Bestimmungsanordnung zeigt Fig. 1a. Das in den Lichtweg gestellte Häutchen verlängert den optischen Weg und bewirkt für den Teil des es durchstrahlenden Lichtes eine Streifenverschiebung der Größe z_1 . Diese Interferenzstreifenverschiebung ließ sich photographisch festhalten und mit einem Mikroskop auf $\frac{1}{100}$ eines Streifenabstandes bestimmen³. Der Streifenverschiebung z_1 liegt eine Phasenverschiebung

¹ STROHMAIER, K.: Z. Naturforsch. **6a**, 508 (1951).

² MÖNCH, G. C.: Optik **8**, 550 (1951).

³ ZORLL, U.: Optik **9**, 449 (1952).

$\delta - 2\pi z_1$ zugrunde. Der Zusammenhang zwischen z_1 , der Dicke d und dem Brechungsindex n des Häutchens ergibt sich zu

$$z_1 = (n - 1) \frac{2d}{\lambda} \tag{1}$$

Dabei ist der Einfluß der Vielfachreflexionen vernachlässigt worden, eine Vereinfachung, die anständig erscheint, da die bei der Oxydation dem Elektrolyten zugewandte Seite des Häutchens schlecht reflektiert.

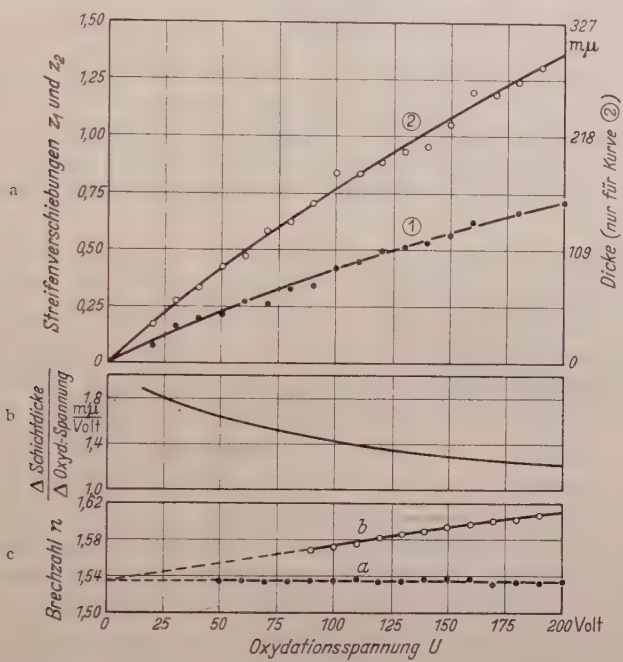


Fig. 2 a—c. a Die Streifenverschiebungen z_1 (Kurve ①) und z_2 (Kurve ②) in Abhängigkeit von der Oxydationsspannung. Die rechte Ordinatenkala gilt nur für die Kurve ② und gibt mit dieser die Dicke des Häutchens an. b Der Quotient aus der Dickenzunahme Δd und der Zunahme ΔU der Oxydationsspannung in Abhängigkeit von der Oxydationsspannung. c Die Brechzahl n in Abhängigkeit von der Oxydationsspannung. Kurve a interferentiell, Kurve b nach der Immersionsmethode, gemessen. Der Mittelwert für die Kurve a liegt bei $1,535 \pm 0,005$.

Die Streifenverschiebung für dieses Verfahren ist in Fig. 2a als Kurve ① in Abhängigkeit von der Erzeugungsspannung der Häutchen eingetragen.

Für die zweite Bestimmungsmethode (Fig. 1b) mußte das gleiche Häutchen auf eine möglichst plane optische Glasplatte aufgelegt und anschließend im Vakuum mit Wismut bedampft werden. Um die Eindringtiefe der Wismutatome in das Häutchen möglichst gering zu halten, war es notwendig, mit kleinen Aufdampfgeschwindigkeiten zu arbeiten. Nachdem der so erhaltene Metallspiegel mit einer durch das Häutchen bedingten Treppenstufe in die Anordnung der Fig. 1b eingesetzt worden

war, konnten wiederum Interferenzstreifenverschiebungen photographisch aufgenommen und ausgemessen werden. Der Zusammenhang zwischen der Streifenverschiebung und der Dicke des Häutchens ergibt sich bei dieser Methode zu

$$z_2 = \frac{2d}{\lambda}. \quad (2)$$

Die Streifenverschiebung z_2 in Abhängigkeit von der Erzeugungsspannung zeigt ebenfalls Fig. 2a als Kurve (2).

Da nach (2) die Dicke der Streifenverschiebung z_2 proportional ist, gibt die rechte Ordinatenskala in Fig. 2a zusammen mit der Kurve (2) die Dicke der Häutchen an. Nach diesen Messungen scheint die Dicke nicht linear mit der Spannung zuzunehmen. Bei kleinen Spannungen ist die Dickenzunahme größer als bei hohen. Fig. 2b zeigt die Dickenzunahme pro Volt ($\Delta d/\Delta U$ für $\Delta U = 1$ V) als Funktion der Erzeugungsspannung.

Die Häutchen besitzen nach GAUGLER¹ eine porige Struktur. Die Poren durchsetzen das Häutchen senkrecht und erweitern sich nach der Seite, die dem Elektrolyten zugekehrt ist. Bei der Erzeugung soll sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, zwischen der Lösung im Elektrolyten und dem weiteren Wachstum des Häutchens, das durch den Reststrom bedingt ist. Bei dickeren Häutchen liegt dann wegen der größeren Porigkeit eine größere Löslichkeit des Aluminiumoxyds im Elektrolyten vor, durch die das Dickenwachstum weniger als proportional mit der Erzeugungsspannung ansteigt.

Es könnte noch der Einwand erhoben werden, daß bei der Dickenmessung Korrekturen wegen des Anspiegens des Häutchens an die Glasplatte und wegen der verschiedenen Eindringtiefe der Wismut- atome anzubringen seien. Da aber die Verlängerung der Kurve der Streifenverschiebung nach dem zweiten Meßverfahren durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht, ist anzunehmen, daß keine Anspiegkorrektur anzubringen ist und daß ebenfalls die Eindringtiefe der Wismutatome in das Häutchen vernachlässigt werden kann. Diese Annahmen werden noch gestützt durch den ähnlichen Verlauf der Kurven, die aus dem ersten und zweiten Meßverfahren gewonnen sind. Beim ersten Meßverfahren spielen weder die Eindringtiefe noch eine Anspiegkorrektur eine Rolle.

Bildet man nun den Quotienten aus den Streifenverschiebungen, die aus dem ersten und zweiten Meßverfahren gewonnen wurden, so erhält man die Größe $(n-1)$ und damit die Größe der Brechzahl n . Bei der Ausführung dieser Division wurden nun zur Verringerung der Streuung die gemittelten Werte der Kurven (1) und (2) in Fig. 2a benutzt und,

¹ GAUGLER, A.: Diss. Bern 1948.

wie es Fig. 2c zeigt, die Brechzahl in Abhängigkeit von der Erzeugungsspannung als Kurve *a* gefunden.

Bei einem Vergleich mit den Messungen von W. WEISKIRCHNER¹ (Fig. 2c, Kurve *b*) zeigen sich Unterschiede. Diese können hervorgerufen sein durch die Verwendung von Licht anderer Wellenlänge. Im Gegensatz zu WEISKIRCHNER, der die gelbe Natriumlinie verwandte, benutzten wir die blaue Quecksilberlinie (436 m μ). Nach dem genannten Autor soll aber die Dispersion des Brechungsindex etwa 0,002 für diese Wellenlängenunterschiede betragen. Schließlich können die Unterschiede aber auch hervorgerufen sein durch die verschiedenen Eigenarten der beiden Meßverfahren. Denn einmal stellen die theoretischen Gleichungen bei sehr dünnen Schichten nur eine Näherung für die optischen Vorgänge dar, zum anderen können bei der Immersionsmethode, wie schon A. GAUGLER² bemerkte, die Eigenschaften der Häutchen durch Aufsaugen der Immersionsflüssigkeit verändert werden.

Die letzte Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß die Extrapolation der Messungen von WEISKIRCHNER für die Dicke Null den gleichen Brechungsindex ergibt wie unsere Messungen. Dann wäre die Zunahme des Brechungsindex bei der Immersionsmethode mit wachsender Dicke durch eine selektive Löslichkeit der stärker brechenden Komponente der Immersionsflüssigkeit in den Aluminiumoxydhäutchen zu erklären.

Die Untersuchungen wurden im II. Physikalischen Institut der Universität Halle angestellt. Herrn Prof. Dr. G. C. MÖNCH sei für das fördernde Interesse an der Arbeit gedankt.

Halle a.d. Saale, II. Physikalisches Institut der Martin Luther-Universität.

¹ WEISKIRCHNER, W.: Z. Naturforsch. 6a, 509 (1951).

² GAUGLER, A.: Diss. Bern 1948.

Das Energiespektrum der Kanalstrahlionen*.

Von

K. DEUTSCHER und D. KAMKE.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 30. März 1953.)

Unmittelbar hinter der Kathode einer Kanalstrahlentladung (in H_2 , He, A, O_2) wird mit einem verschiebbaren Ablenkkondensator die Breite der Ionenbündel für die verschiedenen Ionenenergien gemessen. Die Bündelbreite ergibt sich als abhängig von der Ionenenergie und im Gesamtverlauf abhängig von der Elektrodenform. Mit Hilfe der radialen Ionenstromverteilungen für die verschiedenen Energien läßt sich das Energiespektrum für den gesamten Ionenstrahl bestimmen. Dieses Gesamtspektrum ist in Übereinstimmung mit dem aus einer Theorie der Kanalstrahlentladung berechenbaren Spektrum.

Es ist seit langem bekannt, daß das Energiespektrum (ES) der Kanalstrahlentladung (KSE) Ionen enthält von der Energie Null bis zu einer Grenzenenergie eU , die durch die am Entladungsrohr liegende Betriebsspannung U gegeben ist. Dieses kontinuierliche Spektrum wurde zuletzt sorgfältig von SCHÜTZE¹ an Entladungen in Wasserstoff und Helium gemessen. Die Untersuchung ergab z.B. für die Spektren der H_2^+ - und He^+ -Ionen Maxima der Energieverteilung, die bei etwa 75 % der Entladungsspannung lagen.

Auf Grund einer Theorie der KSE, die von dem einen von uns entwickelt wurde², ließ sich die außerordentlich geringe Größe des Entladungsbündeldurchmessers der KSE erklären. In Fortführung dieser theoretischen Überlegungen stand noch eine quantitative Berechnung des ES der Ionen aus. Ein Versuch, diese Berechnung durchzuführen, wird in Abschnitt 1 dieser Arbeit dargelegt. In den folgenden Abschnitten wird sodann über experimentelle Untersuchungen berichtet, die die Prüfung der in Abschnitt 1 gewonnenen Aussagen zum Ziel hatten. Eine Neumessung des Energiespektrums erwies sich dabei als notwendig, da zu erwarten war, daß die SCHÜTZESchen Messungen die Verhältnisse nur für großen Abstand vom Austrittskanal der KSE richtig wiedergeben, während die gewonnene Theorie Aussagen über das ES der Ionen nur für die unmittelbare Umgebung der Kathode zuläßt.

* Im Auszug vorgetragen auf dem Deutschen Physikertag 1952 in Berlin.

¹ SCHÜTZE, W.: Wiss. Veröff. Siemens-Werke **17**, 135 (1938).

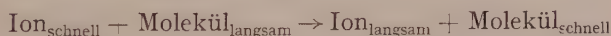
² KAMKE, D.: Z. Physik **128**, 212 (1950). Berichtigung ebenda S. 493. (Im Folgenden mit [K] zitiert.)

1. Berechnung des Energiespektrums im Gesamtstrahl.

a) *Das verwendete Modell der KSE.* Wir stellen hier lediglich diejenigen Züge des Modells dar, die für die Berechnung des ES wichtig sind und verweisen für einige Einzelheiten auf die bereits genannte Arbeit¹.

Der Entladungsraum werde durch metallische Elektroden begrenzt, von denen die Kathode eine ebene Platte sei, während die Anode durch einen bei $z = H$ abgeschlossenen Zylinder vom Radius R gebildet werde (vgl. Fig. 1). Ein Elektron, das etwa durch γ -Prozeß an der Kathode gebildet wird, läuft praktisch geradlinig in den Anodenraum hinaus und erzeugt auf seinem Weg Ionenpaare mit einer Dichte, die durch die Größe der differentialen Ionisierung s gegeben ist. Da einerseits das Elektron schon in der Nähe der Kathode große Energiebeträge aufnimmt, so daß das Maximum der differentialen Ionisierung rasch durchlaufen wird und andererseits eine „lange Anode“ vorliegt ($H \gg R$), können wir mit einer längs des Weges praktisch konstanten differentialen Ionisierung rechnen. Die bei dieser Primäriionisation gebildeten Ionen laufen auf die Kathode zurück und werden, wenn auf ihrem Weg keine Energieänderungen erfolgen, außer der Zunahme der kinetischen Energie, herrührend von der Beschleunigung im elektrischen Feld, beim Auftreffen auf der Kathode gerade diejenige Energie haben, die durch die Potentialdifferenz von Startort und Kathode gegeben ist. Dieses „primäre Energiespektrum“ läßt sich also leicht angeben, da der Potentialverlauf im Entladungsraum bekannt ist¹.

Entscheidend wird das „primäre Energiespektrum“ dadurch verändert, daß die Ionen auf ihrem Weg zur Kathode mannigfachen Wechselwirkungen mit dem Gas unterliegen (Gasdruck bei Betrieb mit H_2 und bei einer Entladungsspannung von 20 kV etwa $5 \cdot 10^{-2}$ Torr). An erster Stelle ist hier die *Umladung* zu nennen. Bei dem Umladungsprozeß



erfährt das Ion eine erhebliche „Energieänderung“ insofern, als es einfach durch ein langsames ersetzt wird. Zahlenwerte für den Umladekoeffizienten ε zeigen^{2,3}, daß gegenüber diesem Umladeeffekt der

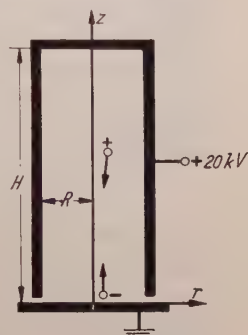


Fig. 1. Schematische Darstellung der Elektrodenanordnung der KSE.

¹ KAMKE, D.: l. c.

² KEENE, J.: Phil. Mag. **40**, 369 (1949).

³ MÜLLER, W.: Diss. Karlsruhe 1951 [vgl. Phys. Verh. **2** (1951)]. Wir danken Herrn Prof. Dr. GERTHSEN, daß er uns die quantitativen Ergebnisse dieser bisher unveröffentlichten Dissertation zugänglich gemacht hat.

weitere Umladeprozess zu vernachlässigen ist, bei dem das entstandene schnelle Molekül wieder in ein schnelles Ion umgeladen wird¹. Weiter geht aus den Zahlenwerten für den Wirkungsquerschnitt von Ionen gegen Gasmoleküle hervor, daß der Hauptanteil des Wirkungsquerschnitts von der Umladung herrührt, daß also *Ionisation*, *Dissoziation* und *Streuung* nur untergeordnete Bedeutung haben. Mögen im einzelnen diese Prozesse auch mehr oder weniger das ES zusätzlich beeinflussen, so ist doch klar, daß wir mit der Berücksichtigung der Umladung allein schon die wesentlichen Züge der Verformung des Primärspektrums erfassen werden². Diese Annahme bringt wesentliche Vereinfachungen für den Rechnungsgang. Wir müssen aber beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen prüfen, welche Züge des gefundenen ES nicht allein mit diesen vereinfachenden Annahmen zu erklären sind. Hinzu kommt, daß wir mit konstantem Umladekoeffizienten ε rechnen müssen, denn die Berücksichtigung der Energieabhängigkeit des Umladekoeffizienten würde die Rechnung wesentlich erschweren.

b) *Berechnung des Energiespektrums*. Diese Berechnung wird für den *Gesamtstrahl* durchgeführt; d.h. wir werden die Zahl der Ionen im Gesamtquerschnitt des Strahls berechnen, die mit einer kinetischen Energie an der Kathode auftreten, die zwischen W und $W + dW$ liegt. Wir interessieren uns dagegen nicht für das ES an einer bestimmten Stelle im Strahl, etwa im Zentrum; da das Entladungsbündel nur eine kleine Umgebung der Rohrachse erfüllt [K], können wir für die Rechnung den endlichen Bündeldurchmesser vernachlässigen.

Durch die Primäronisation, d.h. durch die von der Kathode ausgehenden Elektronen, entsteht in der Höhe zwischen z und $z + dz$ im Anodenraum eine Ionenzahl, die proportional $s dz$ ist. Zu diesen an der Stelle z primär erzeugten, d.h. dort langsamen Ionen, kommen diejenigen hinzu, die im Bereich oberhalb von z zwar gebildet werden, jedoch im Bereich zwischen z und $z + dz$ Umladungsprozesse erfahren. Dies sind $P(z) dz$ Ionen, wobei $P(z)$ durch die Integralgleichung

$$P(z) = \int_z^H (s + P(z_0)) e^{-\varepsilon(z-z_0)} \varepsilon dz_0 \quad (1)$$

gegeben ist, in der H die Anodenlänge und ε der Umladekoeffizient ist [K]. Mit konstantem s und ε ergibt sich durch Differentiation nach z

$$P(z) = \varepsilon s H \left(1 - \frac{z}{H} \right).$$

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. I/5.

² An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß für die Größe des Entladungsbündeldurchmessers der KSE die *Streuung* wesentlich zu berücksichtigen ist.

Demnach ist die Gesamtzahl der zwischen z und $z + dz$ startenden Ionen proportional

$$dN(z) = s \left(1 + \varepsilon H \left(1 - \frac{z}{H} \right) \right) dz. \quad (2)$$

Von diesen erreichen ohne Umladung

$$dN(0) = s \left(1 + \varepsilon H \left(1 - \frac{z}{H} \right) \right) e^{-\varepsilon z} dz \quad (3)$$

Ionen die Kathode. Dies sind also diejenigen Teilchen, die aus einer Höhe zwischen z und $z - dz$ kommen und ohne Energieänderung (außer Beschleunigung) die Kathode erreichen. Sie treten demnach im Energiespektrum in einem Bereich zwischen W und $W + dW$ auf, der durch die Potentialdifferenz zwischen z und $z - dz$ und durch die Potentialdifferenz zwischen Startort z und Kathode gegeben ist.

Der statische Potentialverlauf in der Achse unserer Anordnung, die aus langer zylindrischer Anode und ebener Kathode besteht (wobei theoretisch am Rand der Abstand Anode-Kathode gleich Null ist), ist näherungsweise gegeben durch

$$\Phi(z) = U \operatorname{Erg} 1,32 \frac{z}{R} \dagger. \quad (4)$$

Wie bei K_1 gezeigt wurde, kann man die durch Raumladung bedingte Korrektur vernachlässigen. Für die Verteilungsfunktion, die das Energiespektrum darstellt, die also die Zahl der auf der Kathode ankommenden Ionen im Energieintervall $\Delta(W, W_0) = 1$ bestimmt, erhalten wir damit

$$f\left(\frac{W}{W_0}\right) = \frac{1}{1 - \left(\frac{W}{W_0}\right)^2} \left(1 - b \operatorname{Erg} \left(\frac{W}{W_0} \right) \right) e^{-a \operatorname{Erg} \left(\frac{W}{W_0} \right)} \quad (5)$$

mit $a = \frac{\varepsilon R}{1,32}$, $b = \frac{R}{1,32H}$, $W = e\Phi$ und $W_0 = eU$. Bei der Gewinnung dieser Beziehung aus Formel (3) wurde berücksichtigt, daß ε die Größenordnung 1 cm^{-1} hat, daß also $\varepsilon H \gg 1$ ist. Auf diese Korrektur kommen wir im Abschnitt c zurück (S. 384).

c) *Diskussion der gewonnenen Verteilungsfunktion.* Diese zunächst rein mathematische Diskussion läßt sich vereinfachen, wenn wir mit dem Fall unendlich langer Anode beginnen ($H = \infty$). Dann wird mit $x = W/W_0$

$$f(x) = \frac{1}{1 - x^2} e^{-a \operatorname{Erg} x}.$$

$df/dx = 0$ gesetzt, liefert für die Extrema (Minima) die Werte

$$x_{m0} = \frac{a}{2} = \frac{\varepsilon R}{2,64}.$$

† Vgl. Fußnote 2, S. 380 u. G. WENDT: Z. angew. Phys. 3, 219 (1951).

Daraus ist sofort ersichtlich, daß nur Kurven mit einem Parameterwert $0 < a < 2$ Minima haben, denn x muß zwischen 0 und 1 liegen. Ferner ergeben sich für die Wendepunkte die Abszissenwerte

$$x_{w0} = \frac{a}{2} - \frac{\sqrt{3}}{6} \sqrt{a^2 - 4}.$$

Reelle Wendepunkte existieren also nur für $a > 2$. Und da wiederum $0 \leq x \leq 1$ sein muß, so haben nur Kurven mit $2 < a < 4$ Wendepunkte. Nunmehr läßt sich leicht für verschiedene Werte des Parameters a die zugehörige Kurvenschar zeichnen. Ein solches Bild ist in Fig. 2 dargestellt, wo die gestrichelt gezeichneten Kurven den Fall $H = \infty$ wiedergeben.

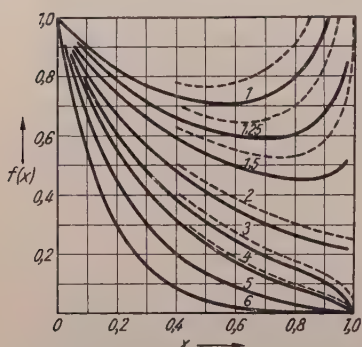


Fig. 2. Theoretische Verteilungsfunktion $f(x)$ in Abhängigkeit von $x = W/W_0$ für verschiedene Parameter $a = \varepsilon R/1,32$.

Die ausgezogenen Kurven gelten für den Fall endlicher Anodenlänge H . Hierfür müssen die Abszissenwerte der Minima geändert werden. Sie liegen jetzt bei

$$x_m = \frac{a}{2} + \frac{b/2}{1 - b \operatorname{Ar} \operatorname{Tg} x_m}.$$

Die Wendepunktabzissen erfahren nur eine unwesentliche Änderung, sie liegen bei

$$x_w = \frac{a}{2} \left(1 + \frac{b/a}{1 - b \operatorname{Ar} \operatorname{Tg} x_w} \right) - \frac{\sqrt{3}}{6} \left[a^2 \left(1 + 2 \frac{b/a}{1 - b \operatorname{Ar} \operatorname{Tg} x_w} + 3 \frac{b^2/a^2}{(1 - b \operatorname{Ar} \operatorname{Tg} x_w)^2} \right) - 4 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

In den Figuren ist $b = 0,129$ eingesetzt. Dies entspricht $H = 200$ mm und $R = 34$ mm, wie es für das von uns benutzte Rohr zutrifft.

Für den Verlauf der $f(W/W_0)$ -Kurven ist zu bemerken, daß bei endlicher Anode strenggenommen für $z = H$ eine endliche, von Null verschiedene Feldstärke ($d\Phi/dz$) vorhanden ist. Also ist für $z = H$ der Faktor $1/1 - x^2$ durch einen endlichen Wert zu ersetzen. Ebenso erhält der Exponentialfaktor einen endlichen Wert. Die Kurven müssen daher bei endlichem H wegen des mittleren Klammerausdruckes in Formel (5) in der Nähe von $x = 1$ den Wert Null annehmen. (Die Differenz zwischen diesem Wert von x und $x = 1$ hat die Größenordnung 10^{-5} .) Nimmt man dagegen nicht die bei der Herleitung von (5) benutzte Vernachlässigung ($\varepsilon H \gg 1$) vor, so würde bei diesem Grenzwert noch ein endlicher Wert von $f(W/W_0)$ übrigbleiben, der jedoch praktisch Null ist. Da die Berechnung des genauen Kurvenverlaufs bei $x = 1$ langwierig ist und außerdem eine Abschätzung ausreichende Aussagen liefert, wollen wir uns mit dieser Darlegung begnügen.

Die gewonnenen Kurven eröffnen uns sofort Möglichkeiten der experimentellen Kontrolle der entwickelten Gedanken. Wenn R eine Konstante ist, so ist in unserer Theorie der Parameterwert a nur noch von der Größe des Umladekoeffizienten ϵ bestimmt. Soweit dieser für verschiedene Entladungsgase verschiedene Werte annimmt, müssen wir also unterschiedliche Formen der ES erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß natürlich der Umladekoeffizient für den Druck, bei dem die Entladung brennt, einzusetzen ist. In Tabelle 1 sind für drei von den vier

Tabelle 1.

	p [Torr]	ϵ [cm ⁻¹]	a	$x_m 0$	x_m	$x_w 0$	x_w
A	$3 \cdot 10^{-2}$	2,4	6,18	(3,09)	—	—	—
H ₂	$4 \cdot 10^{-2}$	0,94	2,42	(1,21)	—	0,817	0,815
He	$4,7 \cdot 10^{-2}$	0,56	1,44	0,72	0,8	—	—

von uns untersuchten Entladungsgasen die Umladekoeffizienten nebst Entladungsdrücken angegeben sowie die aus der entwickelten Theorie gewonnenen charakteristischen Größen für das ES. Der Umladekoeffizient von O₂⁻-Ionen in O₂ ist in dem uns interessierenden Energiebereich nicht gemessen. — Aus Fig. 2 läßt sich mit Hilfe der Daten aus Tabelle 1 entnehmen, welche Typen von Energiespektren für verschiedene Gase zu erwarten sind, wobei aber zu bedenken ist, daß wir nur den Einfluß der Umladung berücksichtigt haben, und daß wir für den Umladekoeffizienten nur Mittelwerte benutzen konnten.

Für die experimentelle Untersuchung gewinnen wir aus den bisherigen Darlegungen den Hinweis, daß wir zur Kontrolle unserer theoretischen Ergebnisse stets das ES des Gesamtstrahls bestimmen müssen. Das würde bedeuten, daß man in die Kathode ein großes Loch bohren müßte, um den austretenden Gesamtstrahl analysieren zu können. Da dann aber im Beobachtungsraum kein hinreichend kleiner Druck aufrecht zu erhalten ist, haben wir auf die in [K] benutzte Methode zurückgegriffen. Als Öffnung in der Kathode wird ein Spalt benutzt unter welchem ein Energieanalysator verschiebbar ist, dessen Eintrittsspalt senkrecht zum Kathodenspalt steht. Damit ist es möglich, für die jeweils am Energieselektor eingestellte Energie die Breite des zugehörigen Ionenbündels zu messen und durch Integration der Ionenstromkurve den Gesamtanteil an Ionen der eingestellten Energie im Strahl zu bestimmen. Der Energieanalysator, der im folgenden Abschnitt 2 beschrieben wird, ist ein elektrischer 90° Umlenkkondensator. Damit können wir prinzipiell nicht zwischen Ionen gleicher Energie aber verschiedener Masse unterscheiden. Der Einbau eines zusätzlichen Impulsanalysators (magnetisches Umlenkkfeld) konnte aus apparativen Gründen nicht durchgeführt werden.

2. Experimentelle Anordnung.

a) *Das Entladungsrohr.* Aus Anlaß der vorliegenden Untersuchung wurde eine vollständig neue Konstruktion eines Kanalstrahlrohres vorgenommen. Die gewählte Gesamtanordnung ist in Fig. 3 dargestellt. Dieser Aufbau des Entladungsrohres erwies sich als besonders vorteilhaft, da infolge des frei in den Luftraum ragenden Anodenzylinders¹ eine gute

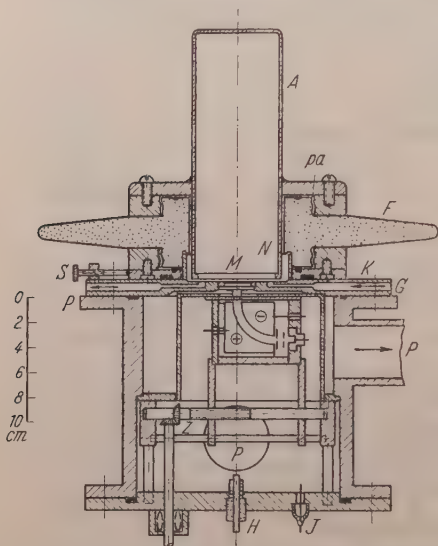


Fig. 3. Gesamtansicht des Entladungsrohres und des Meßraumes. Metallteile schraffiert, Isolationsmaterial (Porzellan, Glas) punktiert, Gummidichtungen schwarz ausgezeichnet. A Anode (200 mm Länge, 68 mm Durchmesser); *pa* Paladonkittung zwischen Isolator und Armierungsflanschen; F Flachringisolator; K Kathode; S Justierschraube; G Gaseinlaß; H Hochspannungsdurchführung für das elektrische Umlenkfeld; J Glasdurchführung zur Messung des Ionenstromes; Z Kegelzahnräder; P Pumpe.

Kühlung der Anode erfolgte, so daß besondere Kühlmaßnahmen nicht erforderlich waren. Der Flachringporzellanisolator² wurde an der mit dem Buchstaben N versehenen Nase besonders sorgfältig durchgebildet, um zu erreichen, daß die elektrischen Feldlinien stets senkrecht durch die Porzellanoberfläche hindurchgingen, wodurch Überschläge im Rohr auf ein Minimum herabgesetzt werden konnten. Zur Horizontaljustierung dienten drei auf dem Kathodenteller befindliche Schrauben S. Die Justierung wurde während des Betriebs vorgenommen.

Zur Messung der Ionenbündelbreiten wurde an die Stelle M im Kathodenteller ein Spalt von 20 mm Länge und etwa 0,1 mm Breite gebracht, so daß aus dem Ionenbündel ein schmaler Streifen ausgeblendet wurde, der in den Meßraum eintrat.

b) *Der Energieanalysator (elektrisches Umlenkfeld).* In Fig. 4 ist eine Übersichtszeichnung des verwendeten Umlenkcondensators wiedergegeben. Durch günstige Formgebung des Isolators (Plexiglas) und der Metallteile wurde für möglichst gute mechanische und elektrische Stabilität gesorgt. Der Umlenkcondensator einschließlich Auffänger konnte mit Hilfe des Kegelradantriebes Z (Fig. 3) von außen her im Meßraum unterhalb der Kathode horizontal verschoben werden. Damit war es möglich, die radiale Stromverteilung in dem aus der Entladung austretenden Ionenbündel in Abhängigkeit von der Ionenenergie zu messen,

¹ Anodenmaterial: AME-Stahl der Röchling-Werke, Wetzlar.

² Hergestellt von der Firma Rosenthal Isolatoren Ges., Selb.

die durch Anlegen einer passenden Umlenkspannung am Kondensator eingestellt werden konnte. Die Umlenkspannung betrug maximal 10 kV (symmetrische Spannung von ± 5 kV gegen Erde). Sie wurde einem Netzgerät entnommen. Für hinreichende Konstanz aller Betriebsspannungen wurde durch Verwendung eines batteriegespeisten Umformers bzw. eines magnetischen Spannungskonstanthalters gesorgt.

Die ionenoptischen Eigenschaften des Umlenkkondensators ergeben sich aus den geometrischen Daten¹. Aus der Größe des mittleren Umlenkradius von 30 mm und des Umlenkwinkels von 90° ergibt sich eine

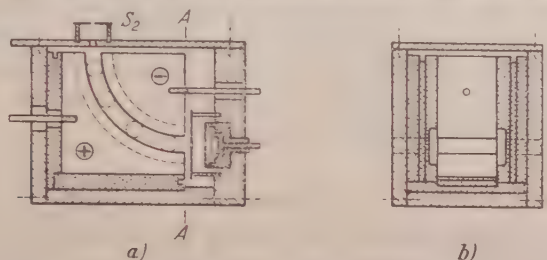


Fig. 4 a u. b. Elektrischer Umlenkkondensator. a Hauptschnitt. b Ansicht nach Entfernen der Frontplatte (Ansicht A...A). Metallteile schraffiert, Plexiglas punktiert. Masse in mm. Mittlerer Umlenkradius $a = 30$; Plattenradien $R_1, R_2 = 27,5$ bzw. $32,5$; Plattenhöhe 20. Dimensionen der Blenden: Spalt S_2 : Breite 0,1 Länge 20. Erdblende am Eingang: Breite 2, Länge 20, Abstand vom Kondensator 2. Erdblende am Ausgang: Breite 1, Länge 10, Abstand vom Kondensator 2. Sekundärelektronenblende: Breite 1, Länge 10. Die Spannungzuführung für diese Blende ist nicht eingezeichnet. Die Nuten im Plexiglas vergrößern die Isolationsstrecke. Vier Bohrungen längs des mittleren Umlenkradius dienen zum Druckausgleich mit dem übrigen Meßraum.

Brennweite von 26,7 mm. Bei einer symmetrischen Spannung von V Volt zwischen den Platten des Kondensators erreichen Ionen der Ladung e und der Energie

$$W = \frac{Ve}{2 \ln \frac{R_1}{R_2}}$$

den Auffänger. Die Separatorkonstante ist also

$$\frac{W}{V^2} = K = 3,03.$$

Die berechnete Dispersion D des elektrischen Feldes für Teilchen der Energie W ist

$$D = \frac{2,78}{W} \text{ cm.}$$

Das berechnete Auflösungsvermögen A beträgt

$$A = 325.$$

¹ HERZOG, R.: Z. Physik 89, 447 (1934).

Auf Grund der angegebenen Brennweite werden in unserer Auffängerebene Teilchen abgebildet, die von einer Quelle in 15 mm Entfernung vor dem Eingang des elektrischen Feldes ausgehen. Das Streufeld wurde begrenzt durch zwei geerdete Blenden am Ein- und Ausgang des Kondensators. Soweit durch die endlichen Blendenöffnungen Korrekturen der Meßergebnisse notwendig werden, werden diese in Abschnitt 3 diskutiert.

c) *Ionenstrommessung.* Die Ionenstrommessung erfolgte mit einem Röhrenelektrometer, bestehend aus zwei Röhren T 114 in Brückenschaltung. Vor jeder Messung wurde das Gerät geeicht und auf Linearität geprüft. Um eine Verfälschung des Ionenstromes durch im Auffänger ausgelöste Sekundärelektronen zu vermeiden, befand sich zwischen Abschlußblende des Feldes und Auffänger noch eine Blende, die negativ gegen den Auffänger vorgespannt war.

3. Messungen.

Vor Beginn jeder Messung wurde das Entladungsrohr 1 Std. lang eingebrannt. Danach brannte die Entladung hinreichend ruhig. Der Eintrittsspalt des Energieanalysators wurde durch Verschieben des ganzen Analysators in die Mitte des Kathodenspaltes gebracht und die Anode horizontal so justiert, daß das Ionenstromgalvanometer maximalen Ausschlag anzeigte. Bei dieser Justierung lag meistens eine solche Spannung an den Platten des Umlenkfeldes, daß Teilchen der Energie von 6 keV registriert wurden. Nach dieser Justierung wurde der Analysator aus dem Strahl herausgeschoben, die gewünschte Spannung an die Umlenkplatten gelegt (d.h. die gewünschte Ionenenergie eingestellt), und der Analysator wieder langsam durch den ganzen Strahl hindurch bewegt. Der Ausschlag des Ionenstromgalvanometers wurde dabei beobachtet. So wurden Ionenstromverteilungskurven gewonnen und aus diesen die Halbwertsdurchmesser (HWD) der Ionenbündel bestimmt. Bevor wir auf die Ergebnisse für das Energiespektrum eingehen, wollen wir einige der so gewonnenen HWD-Kurven in ihrer Abhängigkeit von der Ionenenergie wiedergeben.

In Fig. 5a sind HWD für Wasserstoff als Entladungsgas bei verschiedenen Betriebsspannungen wiedergegeben; in Fig. 5b HWD für verschiedene Gase bei einer Betriebsspannung von 20 kV. Der Abszissenmaßstab wurde so gewählt, daß stets W/W_0 aufgetragen wurde, also das Verhältnis von eingestellter Energie zu Grenzenergie. Die *Genauigkeit der Messungen* ist jeweils durch senkrechte, die HWD-Kurven durchsetzende, Striche angezeigt, die die maximale Streuung der Meßpunkte wiedergeben.

Im großen und ganzen ergeben sich für alle Gase und Betriebszustände, die untersucht wurden, dem Typ nach dieselben Kurven. Wir

sehen, daß für alle Betriebszustände die schnellen Teilchen besonders gut fokussiert werden. Im Sinne der früher entwickelten Vorstellungen über das Zustandekommen des schmalen Entladungsdurchmessers der KSE können wir sagen, daß für die von weit draußen aus der Anode kommenden Ionen (dies sind gerade die schnellen Ionen) die Fokussierung durch das statische elektrische Feld die Gasstreuung besonders gut kompensiert. Der Anstieg der HWD nach kleineren Ionenenergien hin bedeutet,

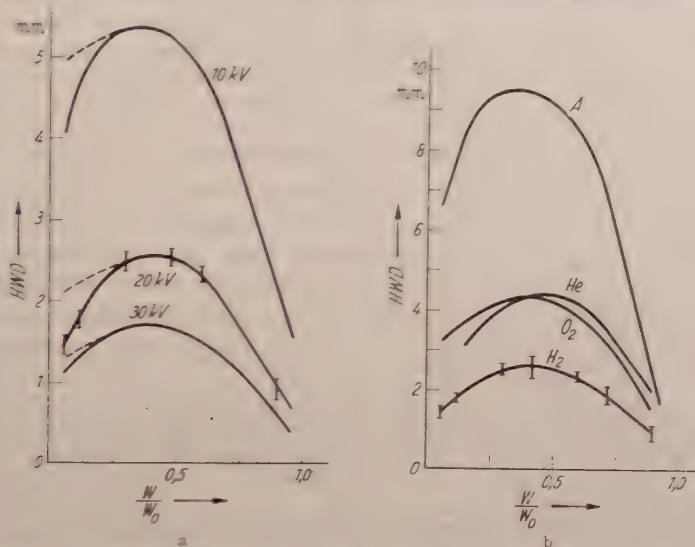


Fig. 5a, b. Halbwertendurchmesser der Ionenbündel als Funktion der Ionenenergie. a Wasserstoff als Entladungsgas. Betriebsspannung U am Entladungsrohr als Parameter (Entladungsstrom 4 mA). b H_2 , O_2 , He, A als Entladungsgase bei gleichen Betriebsdaten ($U = 20$ kV, Entladungsstrom 4 mA).

daß diese Fokussierung sich wegen des kürzeren in der Anode zurückgelegten Weges nicht mehr so stark auswirkt wie bei den ganz schnellen Ionen.

Einer Diskussion bedarf noch der Abfall der HWD nach kleinen Energien hin. Zunächst ist von vornherein zu erwarten, daß die HWD-Kurven wegen des Mechanismus der Ionenerzeugung konkav zur Abszissenachse gekrümmt sind. Die Ionenerzeugung — soweit sie für das ES maßgebend ist — erfolgt hauptsächlich durch Umladung. Die langsamen Ionen, d. h. diejenigen Ionen, die in der Nähe der Kathode entstanden sind, werden sowohl durch Umladungsprozesse der schnellen als auch der mittelschnellen Ionen gebildet. Wie die Meßkurven zeigen, sind die schnellen Ionen besonders gut gebündelt; also werden langsame Ionen bevorzugt in Achsennähe gebildet. Durch Ionisationsprozesse, die nur für die schnellen Ionen berücksichtigt werden müssen, werden Ionen ebenfalls in Achsennähe entstehen. Wir sehen, daß somit die Ionen-

bündeldurchmesser der langsamen Ionen gewogene Mittelwerte zwischen dem der mittelschnellen und der schnellen Ionen annehmen werden; die obere Grenze wird im wesentlichen durch den Bündeldurchmesser der mittelschnellen Ionen gegeben sein. Insgesamt wird also die HWD-Kurve konkav gekrümmt zur Abszissenachse verlaufen.

Der Abfall der HWD nach kleinen Energien hin könnte auch dadurch verursacht sein, daß noch Ionen der eingestellten Energie, die unter einem Winkel von bis zu 6° gegen die Vertikale den Spalt S_2 passieren (Fig. 4), den Auffänger erreichen. Sofern endliche Öffnungswinkel der Ionenbündel an der Kathode vorkommen, würden wir daher eine Veränderung der gemessenen Verteilungskurve im Vergleich zur wahren finden. Aus früher durchgeführten Messungen von WAGNER¹ folgt, daß der Öffnungswinkel für Bündel schneller Ionen 15 bis $20'$ ist. Für schnelle Ionen ist daher dieser Einfluß sicher zu vernachlässigen. Nimmt man dagegen für *langsame* Ionen an, daß an jeder Stelle r der Kathode der Öffnungswinkel des zugehörigen Ionenbündels 6° ist und legt eine Stromverteilung der Form $\exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right)$ zugrunde, so ergibt sich, daß die gemessene Verteilungskurve einen um etwa 30% zu kleinen HWD aufweist. Dieser Prozentsatz hängt jedoch von der gewählten Stromverteilungsfunktion ab; er wird z.B. Null, wenn die Verteilungsfunktion $\exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$ benutzt wird. Diese wäre für die Flügel der Stromverteilungskurven zu verwenden. Für die Bestimmung der HWD ist jedoch der $\exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right)$ -Verlauf der richtigere, so daß der Korrekturfaktor in der Nähe von 30% liegen müßte. In Fig. 5a sind im Sinne dieser Korrektur die gestrichelten Kurvenenden eingezeichnet, wobei angenommen wurde, daß mit wachsendem W/W_0 die anzubringende Korrektur kleiner wird.

Es bleibt zu klären, ob Ionenbündel kleiner Energien tatsächlich Aperturen in der Größenordnung von einigen Grad haben können. Auf Grund verschiedener Angaben in der Literatur² kann man beim Umladeprozeß nur mit einer geringen Impulsübertragung auf das langsame Ion senkrecht zu der Einfallsrichtung des schnellen Ions rechnen. Es erscheint daher nicht ohne weiteres gerechtfertigt, die oben diskutierte Erklärung des Abfalls der HWD heranzuziehen.

Die Abhängigkeit der HWD von Entladungsspannung und Entladungsgas ist zu erklären durch die Abhängigkeit der radialen Feldstärke im Rohr von der angelegten Spannung und durch den Einfluß der Gasstreuung für die Ionen auf ihrem Weg zur Kathode. Dies wurde für den mittleren Entladungsdurchmesser schon in der bereits genannten Arbeit [K] gezeigt. Wir sehen in den hier gefundenen Abhängigkeiten eine Bestätigung für die damals entwickelten theoretischen Vorstellungen.

Da wir somit die Kurvenform der HWD-Kurven durch das statische elektrische Feld in der Entladung beeinflußt sehen, muß mit einer Veränderung der Elektrodenform, und damit des statischen elektrischen Feldes, eine Veränderung des Kurventyps zu erreichen sein. Es wurden daher Messungen der HWD für H_2 -Ionen mit einer Anode durchgeführt,

¹ WAGNER, S.: Diplomarbeit Marburg 1951.

² KEENE, J.: l. c. — SHERWIN, CH.: Phys. Rev. **57**, 814 (1940). — MASSEY-BURHOP: Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford 1952.

an deren unterem Ende eine Blende nach HAILER¹ von 18 mm Durchmesser eingeschraubt war. Außer diesem Versuch wurde noch bei normaler Anode auf die Kathode ein Kreiskegel (8 mm Basisdurchmesser, 4 mm Höhe) mit Spalt gesetzt². Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 6 dargestellt. Wir sehen unsere Vermutung bestätigt, daß nunmehr eine Veränderung der Form der HWD-Kurven erreicht worden ist. Die Größe der HWD ist für die schnellen Ionen etwa dieselbe geblieben. Die besonders kleinen Werte der HWD beim Kathodenhütchen deuten wir dahingehend, daß hier offensichtlich eine Brennpunktsbildung einsetzt.

4. Bestimmung des Energiespektrums.

Aus den gemessenen Ionenstromverteilungskurven läßt sich leicht der Anteil der Ionen mit einer Energie zwischen W und $W + dW$ im Gesamtstrahl bestimmen. Es sei $i(W/W_0, r)$ die gemessene Stromdichte für Ionen der Energie W/W_0 an der Stelle r im Strahl, wobei r der Abstand vom Strahlzentrum ist. Dann ist der zu dieser Energie gehörende Gesamtstrom

$$I(W/W_0) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} i(W/W_0, r) r dr d\varphi.$$

Da wir rotationssymmetrische Bündel haben, müssen wir lediglich die i -Kurven mit r multiplizieren und die Fläche unter der gewonnenen Kurve numerisch bestimmen, um den Gesamtstrom $I(W/W_0)$ zu finden. Wir erhalten dann noch nicht Zahlenwerte, die dem Stromanteil im Bereich zwischen W und $W + dW$ proportional sind; erst durch Multiplikation mit dem Dispersionsfaktor D des elektrischen Analysators werden diese Zahlenwerte proportional der im Bereich zwischen W und $W + dW$ vorhandenen Ionenzahl. In Fig. 7 ist je eines der so gewonnenen Spektren F für Wasserstoff, Helium, Argon und Sauerstoff als Entladungsgas dargestellt. Wir sehen, daß im Vergleich zu den theoretischen Kurven (Fig. 2) zwar der allgemeine Zug der Kurven richtig wiedergegeben wird, insofern als bei allen vier Gasen ein Überwiegen der langsamen Ionen festzustellen ist, daß aber Abweichungen auftreten, die im einzelnen noch zu klären sind.

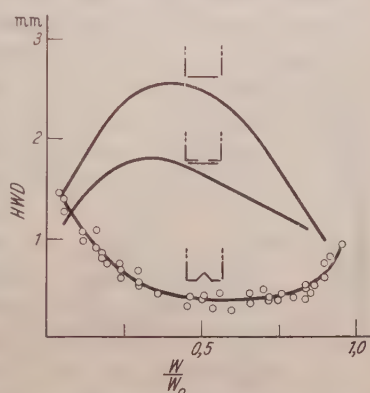


Fig. 6. Halbwertsdurchmesser der Ionenbündel als Funktion der Ionenenergie für verschiedene Elektrodenformen. H_2 als Entladungsgas. Gleiche Betriebsdaten (20 kV, 4 mA). Obere Kurve: Normale Anordnung. Mittlere Kurve: HAILERsche Anodenblende. Untere Kurve: Kathode mit Kreiskegel. (In diese Kurve sind die Meßpunkte eingetragen.)

¹ HAILER, C.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **17**, 115 (1938).

² KAMKE, D.: Z. Naturforsch. **4a**, 391 (1949).

Bei ganz niedrigen Energien sehen wir, daß bei allen Kurven die Ionenströme gegen Null gehen, während die Theorie fordert, daß alle Kurven beim Ordinatenwert Eins einmünden. Es ist unmittelbar klar, daß extrem langsame Ionen mit unserer Anordnung nicht gemessen werden können, da sie durch Raumladungsabstoßung aus dem Strahl schnell ausscheiden. Also müssen die experimentellen Kurven beim Ordinatenwert Null beginnen.

Die gemessenen Ionenstromdichten werden zudem durch das elektrische Streufeld im Kathodenspalt beeinflusst. Dieses Streufeld wirkt

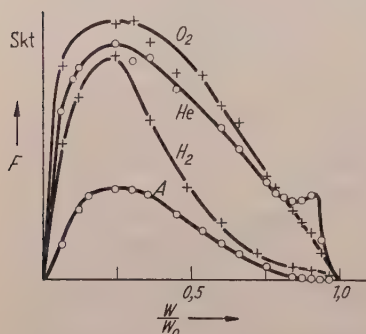


Fig. 7. Energieverteilungsfunktion F für O_2 -, He -, H_2 - und A -Ionen. (Für die einzelnen Kurven sind verschiedene Ordinatenmaßstäbe gewählt.)

nämlich als elektrische Zylinderlinse (Zerstreuungslinse) auf die Ionen. Für langsame Ionen erhalten wir Ablenkwinkel (senkrecht zum Hauptschnitt des Umlenkprismas), die in der Größenordnung des durch den Auffänger gegebenen Öffnungswinkels (6°) liegen. Langsame Ionen gelangen daher nicht mehr auf den Auffänger, d.h. die effektive Spaltbreite der Kathode wird für langsame Ionen kleiner. Damit verarmt das gemessene Spektrum an sehr langsamen Ionen ($W/W_0 < 0,1$).

Weiterhin wäre eine Beeinflussung der Energieverteilungsfunktion im Bereich kleiner Energien auch durch den schon in Abschnitt 3, S. 390 diskutierten endlichen Öffnungswinkel des Ablenkkondensators zu erwarten.

Legt man wie dort eine Ionenstromdichteverteilungsfunktion der Form $\exp\left(-\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)$ zugrunde, so ergibt sich für das Verhältnis von wahrer zu gemessener Stromdichte der Wert 5. Da aber bei der Integration der Ionenstromverteilungskurven die Flügel der Kurven beträchtliche Beiträge liefern, diese jedoch durch eine Funktion der Form $\exp\left(-\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)$ anzunähern sind, wird dieses Zahlenverhältnis sicher kleiner; aber es bleibt bestehen, daß die experimentell ermittelten Werte zu klein ausfallen würden.

Bei hohen Energien ($W/W_0 \rightarrow 1$) erhalten wir — wie theoretisch vorhergesagt — ein Einmünden der Verteilungskurven auf den Ordinatenwert Null. Die dort gemessenen Tangenten der Kurven werden jedoch gegenüber den theoretischen Werten verfälscht, da wir eine gewisse Welligkeit der von uns benutzten Hochspannung zu berücksichtigen haben. Sie beträgt bei unseren Betriebsbedingungen (4 mA Entladungsstrom, 20 kV Spannung) 1,7 kV.

Für die Argon-Verteilungskurve erhalten wir, wie zu erwarten, ein Anschmiegen an die Abszissenachse ohne Auftreten eines Wendepunktes. Für das ES der Wasserstoff-Ionen ergibt sich ein Wendepunkt. Er liegt bei $W/W_0 = 0,86$, während die Theorie den Wert 0,82 fordert. Für das

ES der He-Ionen liegt das Minimum bei $W/W_0 = 0,84$ anstatt bei 0,8 (vgl. Tabelle 1). Der Umladekoeffizient für Sauerstoff-Ionen ist in dem uns interessierenden Energiebereich nicht gemessen worden, so daß eine Diskussion des Kurvenverlaufs nicht möglich ist¹. Wir sehen, daß die ES im allgemeinen steiler abfallen, als es die theoretischen Kurven angeben. Dieser steilere Abfall ist erklärbar, wenn man bedenkt, daß der Umladekoeffizient ε energieabhängig ist. Die an der Kathode auftretenden schnellen Ionen laufen einen großen Teil des Weges im Anodenraum mit mittlerer Geschwindigkeit, werden also eine stärkere Umladung erfahren als dem Mittelwert des Umladekoeffizienten entspricht. Die Zahl der mittelschnellen Ionen wird also zu Lasten der schnellen aufgefüllt. Auch die Ionisation durch schnelle Ionen sorgt für ein Aufüllen der Bereiche niedriger Energien. Insgesamt sehen wir, daß die Berücksichtigung dieser früher vernachlässigten Effekte zu einer Aufsteilung der Kurven führt.

Zur Prüfung der bisher dargelegten Theorie haben wir ein weiteres Experiment durchgeführt, das auf folgender Überlegung beruht. In die Theorie geht als Parameter a das Produkt aus Umladekoeffizient ε und Rohrradius R ein. Bisher haben wir den Einfluß verschiedener Umladekoeffizienten untersucht. Eine Veränderung des Parameters a sollte sich auch durch Änderung des Rohrradius erreichen lassen. Bei einer Verkleinerung des Rohrradius auf 62% des bisherigen Wertes, sollte sich die Form des ES für Wasserstoff-Ionen so ändern, daß man ein solches vom He-Typ, d. h. mit Minimum erhält. Der experimentelle Befund ist, daß die Form des neuen Spektrums vom H_2 -Typ bleibt. Gleichzeitig stellt man fest, daß der Entladungsdruck sich so stark erhöht hat, daß die Verkleinerung von R durch Vergrößerung des Umladekoeffizienten ausgeglichen wird, der Parameter a also praktisch konstant geblieben ist. Damit ist der Ausgang des Experiments erklärt.

Wir haben nunmehr das ES im Gesamtstrahl theoretisch und experimentell bestimmt und gefunden, daß dieses Spektrum einen hohen Anteil langsamer Ionen enthält, im Gegensatz zu vielen sonstigen in der Literatur berichteten Messungen, insbesondere zu den SCHÜTZESchen Untersuchungen. Auf diese Abweichung kommen wir in Abschnitt 5 zurück.

Das in Abschnitt 1 erwähnte Fehlen eines magnetischen Umlenkfeldes (Impulsanalysator) bewirkt, daß wir keine Unterscheidung zwischen Ionen verschiedener Ionisierungsstufen und verschiedener Massen treffen konnten, sofern die Ionenenergie gleich war. Also stellen unsere experimentell gewonnenen ES nur gewisse Mittelwerte von Energiespektren dar, für die in einer KSE vorhandenen Ionensorten. Die

¹ Irrtümlich wurde von KAMKE (Fußnote 2, S. 380) der Umladekoeffizient von Protonen in O_2 benutzt an Stelle des von O_2^+ in O_2 .

charakteristischen Eigenschaften der ES bei verschiedenen Entladungsgasen treten jedoch deutlich in Erscheinung.

5. Vergleich mit den Messungen von SCHÜTZE.

Das Kanalstrahl-Entladungrohr der SCHÜTZESchen Apparatur ist so gebaut, daß eine Justierung des Entladungspinsels auf den Kanal nicht möglich ist. Mit Hilfe von drei Blenden wird ein kleiner Bruchteil (10^{-4}) des Strahls ausgeblendet und untersucht. Der zu untersuchende Strahl durchläuft nach Austritt aus der Kathode einen etwa 50 cm langen Weg, ehe er in den Auffänger eintritt. Auf diesem Weg werden verschiedene Einflüsse wirksam, die eine Veränderung des ES bewirken. Zur Prüfung dieser Ansicht haben wir das ES nur des zentralen Teils des Entladungsbündels 13 mm unterhalb der Kathode aufgenommen. Die gleiche Messung wurde in einem Abstand von 157 mm von der Kathode wiederholt. In Fig. 8 sind diese Energiespektren in gleichem Maßstab aufgetragen. Während in der Nähe der Kathode noch viele langsame Ionen vorhanden sind, fehlen diese zum größten Teil im Strahl nach Durchlaufen des längeren Weges. Das Maximum der Verteilungskurve liegt im Falle der Messung direkt unterhalb der Kathode bei etwa 12% der Entladungsspannung. Mit wachsendem Abstand verschiebt sich das Maximum des ES infolge

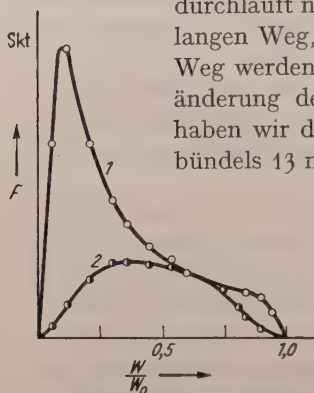


Fig. 8. Energieverteilungskurve für den Zentralstrahl einer Wasserstoffentladung in 13 mm (Kurve 1) und 157 mm (Kurve 2) Entfernung von der Kathode. (Gleiche Ordinatenmaßstäbe.)

der Eliminierung der langsamen Ionen nach höheren Energien hin und erreicht bei einem Abstand von 157 mm von der Kathode schon etwa 36% der Entladungsspannung.

Wir sehen unsere Vermutung bestätigt, daß die SCHÜTZESchen Messungen nicht geeignet sind, Aufschluß über das *in der Kanalstrahlentladung* vorhandene Energiespektrum der Ionen zu geben.

Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Professor Dr.-Ing. W. WALCHER danken wir für wertvolle Diskussionen und für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

Den Firmen Röchling-Buderussche Stahlwerke, Wetzlar, und Rosenthal Isolatoren GmbH., Selb, danken wir für die Herstellung der aus AME-Stahl geschweißten Anode und des Flachringporzellanisolators.

Marburg a. d. Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

Thermische Untersuchungen über die Absorption von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten.

Von

S. PARTHASARATHY, D. SRINIVASAN und S. S. CHARI.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. April 1953.)

Es wird die durch Ultraschall in mehreren organischen Flüssigkeiten erzeugte Wärmemenge bestimmt. Die erregende Hf-Spannung wird um 420 kHz, der Grundfrequenz des Oszillators, variiert. Die Einflüsse der dielektrischen Erwärmung und der Strahlungsverluste werden berücksichtigt. Aus den Meßergebnissen werden für die verschiedenen Flüssigkeiten thermische Resonanzkurven gezeichnet. Es ergibt sich, daß die erzeugte Wärmemenge dem klassischen Wert des Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeit streng proportional ist. Daraus wird dann geschlossen, daß zumindest bei diesen niedrigen Frequenzen der Absorptionskoeffizient für Ultraschallwellen in Flüssigkeiten den klassischen Wert besitzt.

Einleitung.

Es ist bekannt; daß Ultraschall beim Durchgang durch eine Flüssigkeit, natürlich abhängig von dieser, mehr oder weniger Wärme erzeugt. WOOD und LOOMIS¹ stellten als erste derartige große Erwärmungen in Transformatoröl fest. Man findet eine besonders große Erwärmung an der Grenzfläche zweier mit Ultraschall bestrahlter Substanzen. Man kann z. B. kein Thermometer in beschalltes Öl halten, weil die Berührungsfläche zwischen Finger und Thermometer erhitzt wird. Die Temperatur des Öles braucht dabei 25° C nicht zu überschreiten. FREUNDLICH, SOLLNER und ROGOWSKI² haben diese Beobachtungen bestätigt. Weiter findet man, daß das Einbringen von Glaskugeln in einen beschallten Eisenblock die erzeugte Wärmemenge erhöht. Einige Autoren haben die Erwärmung quantitativ in einigen komplexen organischen Substanzen wie Nerven, Geweben, Knochen usw. bestimmt³. DOGNAN und BIANCANI⁴ haben eine Zunahme der Temperaturerhöhung mit der Viskosität ausgeschlossen, da mehr Wärme als in viskoser Gallerte beobachtet wurde.

Um die durch Ultraschall erzeugte Wärme genau zu bestimmen, hat man die durch das elektrische Hf-Feld, welches die Kristallschwingungen anregt, erzeugte Wärme zu ermitteln. Die ersten Experimente in

¹ WOOD, R. W., u. A. L. LOOMIS: Phil. Mag. (VII) 4, 417 (1927).

² FREUNDLICH, H., K. SOLLNER u. F. ROGOWSKI: Klin. Wschr. 1932, 1512.

³ BERGMANN, L.: Der Ultraschall. 1949.

⁴ DOGNAN, A., u. E. H. BIANCANI: Ultrasons et Biologie, S. 31—36. 1937.

dieser Richtung wurden von RICHARDS¹ durchgeführt. Er schirmte die Flüssigkeit elektrisch ab, ordnete den Kristall außerhalb des Gefäßes an und verwendete Öl zur Kopplung zwischen Kristall und Gefäß. Sein Ziel war, die durch Schallwellen erzeugte Temperaturerhöhung genau zu bestimmen. MASTAGLI² hat die durch Ultraschall erzeugte Temperaturerhöhung in mehreren aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht und geschlossen, die Temperaturerhöhung steht im Zusammenhang mit der Anzahl der Methylradikale. Es sei bemerkt, daß in diesen Experimenten die erzeugte Wärmemenge nicht berechnet wurde. Wäre dies geschehen, so hätte man wegen der verschiedenen spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten keinen derartigen Zusammenhang gefunden. Darüber hinaus wurde die dielektrische Erwärmung überhaupt nicht erwähnt, obwohl diese einen beträchtlichen Anteil der gesamten erzeugten Wärmemenge darstellt. Bei diesen Experimenten handelt es sich jedoch um den ersten Versuch, die durch Ultraschall erzeugte Temperaturerhöhung mit physikalischen oder chemischen Eigenschaften der beschallten Flüssigkeit in Zusammenhang zu bringen.

Die gesamten oben genannten Experimente wurden bei der Resonanzfrequenz des Kristalles durchgeführt. Wir haben darüber hinaus die Frequenz der erregenden Spannung um die Grundfrequenz variiert und die Wärmeerzeugung bei jeder Frequenz festgestellt. Man darf erwarten, daß bei einer Übereinstimmung der angelegten Frequenz mit der Grundfrequenz des Kristalles, wegen der größten Schwingungsamplitude des Kristalles die erzeugte Wärmemenge am größten ist. Für andere Frequenzen wird sie entsprechend kleiner sein. Damit ermöglicht ein derartiges Experiment eine Untersuchung der Resonanzkurve des Kristalles. Eine ähnliche Methode verwendete bereits PARTHASARATHY³ zur Untersuchung dieses Problems. Er registrierte den Hf-Strom im Schwingungskreis bei verschiedenen Frequenzen.

In einer vorläufigen Mitteilung teilten wir die Ergebnisse von unter ähnlichen Gesichtspunkten durchgeführten Experimenten mit⁴. In dieser Arbeit werden weitere Einzelheiten berichtet.

Die beim Durchgang von Ultraschallwellen durch eine Flüssigkeit erzeugte Wärme entsteht durch die Absorption dieser Wellen durch die Flüssigkeit. Damit ergibt sich die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der erzeugten Wärmemenge und dem Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeit für Ultraschall besteht? Das Ziel der vorliegenden experimentellen Untersuchungen ist die Betrachtung dieser Beziehungen.

¹ RICHARDS, R. T.: *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **17**, 611 (1931).

² MASTAGLI, C. R.: *Acad. Sci., Paris* **226**, 667 (1948).

³ PARTHASARATHY, S.: *Proc. Ind. Acad. Sci. Sec. A* **3**, 544 (1935).

⁴ PARTHASARATHY, S., D. SRINIVASAN u. S. S. CHARI: *Nature, Lond.* **166**, 828 (1950).

Experimentelles.

Die Experimente wurden mit einem Quarzkristall (X-Schnitt), der eine Grundfrequenz von 420 kHz besaß, durchgeführt. Der Kristall wurde induktiv von einem Sender (HARTLEY-Typ), dessen Frequenz um 420 kHz kontinuierlich verändert werden konnte, erregt. Die Frequenz wurde mit einem Präzisionswellenmesser festgestellt. Sie blieb während der Dauer des Experimentes konstant. Die am Kristall anliegende Hf-Spannung wurde mit einem Röhrenvoltmeter gemessen, der Hf-Strom durch den Kristall mit einem Hf-Milliamperemeter. Der Kristall befand sich in der Flüssigkeit. Diese befand sich in einem doppelwandigen Metallkalorimeter, welches in einem zur Verringerung der Wärmeverluste mit Baumwolle ausgestopften Kasten war. Die Temperatur wurde mit einem Quecksilberthermometer auf $0,1^{\circ}\text{C}$ genau gemessen. Das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer befand sich einige Zentimeter oberhalb des Kristalles. Insgesamt wurden sieben organische Flüssigkeiten untersucht, nämlich Benzol, Toluol, m-Xylol, Nitrobenzol, Essigsäureäthylester, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Später nahmen wir noch zwei weitere Flüssigkeiten hinzu, um die bei den genannten Substanzen erhaltenen Ergebnisse zu festigen. Es waren dies Salizylsäuremethylester und n-Butylalkohol. Zwei viskose Flüssigkeiten, nämlich Cyclohexanol und n-Oktylalkohol, wurden ebenfalls noch herangezogen.

Die Frequenzänderungen der angelegten Spannung erfolgte von 340 bis 660 kHz in Stufen von 40 kHz. Bei jeder Frequenz wurde die Flüssigkeit 6 min unter besonderer Beachtung der Konstanz der anliegenden Hf-Spannung beschallt. Wir benutzten stets das gleiche Flüssigkeitsvolumen. Vor Beginn des Experimentes wurde es sorgfältig gewogen. Die Flüssigkeitstemperatur wurde vor und unmittelbar nach der Beschallung gemessen. Die Temperaturablesung erfolgte stets nach guter Durchmischung der Flüssigkeit. Die Berücksichtigung der Strahlungsverluste geschah in der üblichen Weise. In einem getrennten Experiment erfolgte die Bestimmung des Wasseräquivalentes des Kalorimeters. Die erzeugte Wärmemenge ließ sich dann berechnen. Für jede Flüssigkeit wurde das Experiment 3- bis 4mal wiederholt. Verwendung fanden nur die Mittelwerte der Messungen.

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, enthält die so gemessene Wärmemenge auch noch den durch das elektrische Hf-Feld bedingten Anteil der dielektrischen Erwärmung. Dieser wurde wie folgt bestimmt: Wir nahmen an Stelle des Quarzkristalles ein Glasstück mit gleicher Dicke, Querschnitt und Dielektrizitätskonstante, befestigten dies im Kristallhalter und wiederholten das gesamte Experiment. Die Erwärmung ist dann nur eine dielektrische und zeigt daher kein Maximum wie beim Quarzkristall, sondern nimmt mit steigender Frequenz

kontinuierlich zu. Besonders wollen wir aber auf folgendes hinweisen: Weit außerhalb der Resonanzfrequenz des Quarzes stimmen die Erwärmungen überein. Wir betrachten dies als Rechtfertigung der verwendeten Methode. Die durch Ultraschall erzeugte Wärmemenge ergibt sich dann als Differenz der in beiden Experimenten erhaltenen Werte.

Ergebnisse.

In den Fig. 1 und 2 sind als typische Beispiele die Temperaturerhöhungen in Abhängigkeit von der erregenden Frequenz für die beiden Teile des Experimentes von zwei Substanzen wiedergegeben. Die

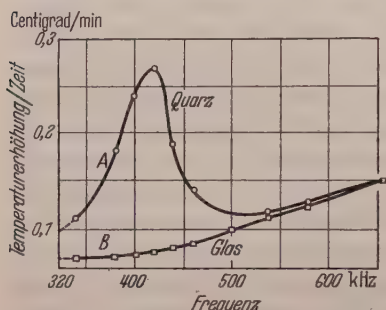


Fig. 1. Die durch Ultraschall in Benzol erzeugte Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Frequenz des Schwingkristalles.

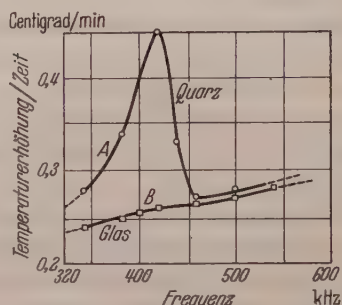


Fig. 2. Die durch Ultraschall in Essigsäureäthylester erzeugte Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Frequenz des Schwingkristalles.

Kurve A in beiden Figuren besitzt bei 420 kHz ein Maximum, fällt zu beiden Seiten dieser Frequenz stark ab und steigt dann bei höheren Frequenzen wieder an. Kurve B zeigt dagegen einen kontinuierlichen Anstieg. Man bemerkt, daß sich beide Kurven für weit von 420 kHz entfernte Punkte berühren. Ähnliche Kurven erhielten wir auch für die anderen Flüssigkeiten. Aus diesen Kurven wurde die durch Ultraschall erzeugte Temperaturerhöhung berechnet, die dann zur Bestimmung der erzeugten Wärmemenge verwendet wurde. Dann wurde für jede Flüssigkeit die erzeugte Wärmemenge in Abhängigkeit von der Frequenz der erregenden Spannung in einem Diagramm, das wir als thermische Resonanzkurve bezeichnen wollen, dargestellt (s. Fig. 3). Man sieht, daß alle Kurven für die Grundfrequenz des Kristalles ein Maximum besitzen, entsprechend der durch die maximale Amplitude des Kristalles bei dieser Frequenz bedingten größten Schallintensität. Die so ermittelte Resonanzfrequenz stimmt mit der aus der Kristalldicke berechneten gut überein. Jede dieser Kurven ist zur Resonanzfrequenz nicht symmetrisch. Sie sind für die einzelnen Flüssigkeiten charakteristisch. Im Einklang mit früheren Untersuchungen von PARTHASARATHY¹

¹ PARTHASARATHY, S.: Proc. Ind. Acad. Sci. Sec. A **3**, 544 (1936).

fanden wir von der Resonanzfrequenz zu höheren Frequenzen hin einen steileren Abfall der Kurven als zu niedrigeren. Die Schärfe der Resonanzkurve ist ebenfalls verschieden, z. B. ist sie bei Toluol und Xylol weniger scharf als in Nitrobenzol.

Fig. 4 enthält die Ergebnisse dreier später untersuchter Flüssigkeiten. Wir haben diese getrennt aufgeführt, weil die experimentellen Bedingungen — gegenüber den ersten sieben Flüssigkeiten — anders waren.

Die in den einzelnen Flüssigkeiten bei verschiedenen Frequenzen erzeugten Wärmemengen findet man in Tabelle 1. Diese enthält auch die

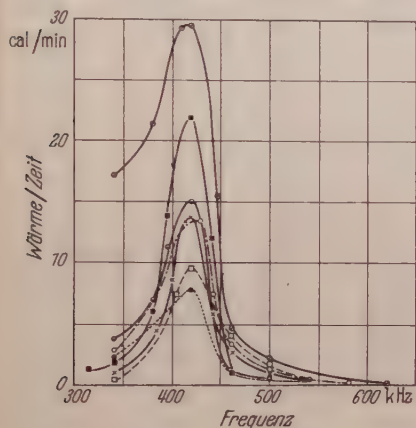


Fig. 3.

Fig. 3. Die durch Ultraschall in 5 min erzeugte Wärme in Abhängigkeit von der Frequenz des Schwingkristalles. 1 Nitrobenzol —□—; 2 Tetrachlorkohlenstoff —●—; 3 Essigsäureäthylester —○—; 4 Benzol ——○—; 5 Schwefelkohlenstoff —- - - -; 6 Toluol —x—; 7 Xylol ——□—- - - - .

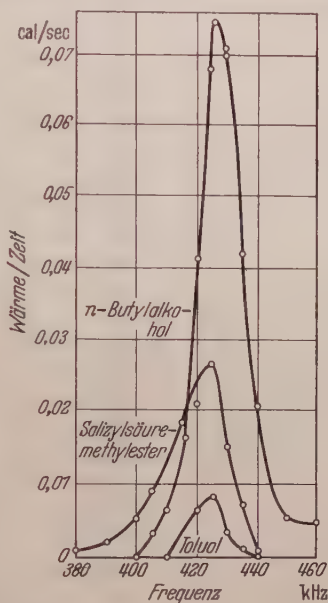


Fig. 4.

Fig. 4. Die durch Ultraschall in 1 sec erzeugte Wärme in Abhängigkeit von der Frequenz.

den Kristall durchfließenden Hf-Ströme. Tabelle 2 enthält eine Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der bei der Resonanzfrequenz erzeugten Wärmemengen. In Spalte 3 dieser Tabelle findet man den nach der STOKES-KIRCHHOFFSchen Formel berechneten klassischen Wert von α/ν^2 . Spalte 4 und 5 enthält die auf Tetrachlorkohlenstoff als Einheit bezogenen relativen Werte der erzeugten Wärmemenge und von α/ν^2 .

Man sieht, daß die größten Wärmemengen bei der Resonanzfrequenz in Tetrachlorkohlenstoff (148,4 cal/min) und Nitrobenzol erzeugt werden. Die kleinsten findet man bei Benzol und Schwefelkohlenstoff (38,7 cal/min). Die am Kristall anliegende Spannung war die gleiche. Außerdem bemerkt man, die in den einzelnen Flüssigkeiten erzeugte

Tabelle 1. *Durch Ultraschall mit Frequenzen um 420 kHz in organischen Flüssigkeiten erzeugte thermische Effekte.*

(Am Kristall anliegende Hf-Spannung 620 V.)

	Frequenz	Hf-Strom	Temperatur- erhöhung mit Glas	Temperatur- erhöhung mit Quarz	Temperatur- erhöhung durch Ultraschall	In 5min durch Ultraschall erzeugte Wärme
	[kHz]	[mA]	[°C]	[°C]	[°C]	[cal]
Toluol	340	45	0,50	0,575	0,075	4,82
	380	45	0,51	0,825	0,320	20,0
	400	50	0,53	1,20	0,670	43,34
	420	50	0,54	1,60	1,060	68,37
	440	50	0,55	1,0	0,450	28,85
	460	50	0,56	0,750	0,190	12,20
	500	50	0,60	0,650	0,050	3,22
	540	55	0,65	0,660	0,010	0,64
	580	55	0,70	0,70	0,0	0,0
	618	70	0,80	0,80	0,0	0,0
	658	75	0,80	0,80	0,0	0,0
m-Xylol	340	45	0,45	0,475	0,025	1,59
	380	45	0,46	0,780	0,320	20,38
	400	50	0,47	1,030	0,560	35,67
	420	50	0,48	1,20	0,720	45,86
	440	50	0,50	0,960	0,460	29,31
	460	50	0,51	0,80	0,290	18,48
	500	50	0,55	0,650	0,10	6,05
	540	52	0,60	0,610	0,01	0,64
	580	55	0,65	0,650	0,0	0,0
	620	70	0,70	0,70	0,0	0,0
	658	75	0,75	0,750	0,0	0,0
Nitrobenzol	320	170	4,48	4,56	0,08	5,79
	340	200	4,52	4,66	0,14	10,15
	380	210	4,65	5,06	0,41	29,71
	400	230	4,72	5,66	0,94	68,12
	420	260	4,80	6,30	1,50	109,20
	440	260	4,90	5,74	0,84	60,87
	460	265	5,02	5,10	0,08	5,80
	500	280	5,46	5,54	0,08	5,80
	540	315	5,88	5,96	0,08	5,80
	580	320	6,32	6,36	0,04	2,90
	601	325	6,50	6,50	0,0	0,0
Schwefelkohlenstoff	340	40	0,325	0,525	0,20	10,8
	380	42	0,350	0,60	0,25	14,4
	420	45	0,40	1,0	0,60	38,7
	440	45	0,40	0,675	0,275	15,4
	460	50	0,325	0,40	0,075	4,2
	500	50	0,350	0,375	0,025	1,4
	540	50	0,40	0,40	0,0	0,0
	580	55	0,45	0,45	0,0	0,0
	670	65	0,50	0,50	0,0	0,0
Benzol	340	48	0,35	0,55	0,20	13,01
	380	48	0,36	0,91	0,55	35,80
	400	48	0,38	1,20	0,82	53,69
	420	48	0,39	1,35	0,96	62,47
	440	48	0,41	0,95	0,54	35,14

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

	Frequenz	Hf-Strom	Temperatur- erhöhung mit Glas	Temperatur- erhöhung mit Quarz	Temperatur- erhöhung durch Ultraschall	In 5 min durch Ultraschall erzeugte Wärme
	[kHz]	[mA]	[°C]	[°C]	[°C]	[cal]
Benzol	460	50	0,43	0,70	0,27	17,57
	500	50	0,45	0,56	0,06	3,90
	540	50	0,56	0,58	0,02	1,30
	580	52	0,63	0,64	0,01	0,65
	620	52	0,75	0,75	0,0	0,0
	680	75	0,75	0,75	0,0	0,0
Essigsäureäthylester	340	50	1,20	1,40	0,20	15,50
	380	50	1,25	1,70	0,45	34,90
	400	55	1,20	1,95	0,67	51,93
	420	70	1,30	2,25	0,95	73,60
	460	70	1,32	1,35	0,03	2,24
	500	70	1,35	1,40	0,05	3,90
	540	75	1,40	1,40	0,0	0,0
	616	75	1,40	1,40	0,0	0,0
	658	80	1,60	1,60	0,0	0,0
Tetrachlor- kohlenstoff	340	45	1,10	0,30	0,80	84,8
	380	45	1,25	0,30	0,98	106,0
	400	50	1,42	0,40	1,02	133,8
	420	50	1,85	0,45	1,40	148,4
	440	50	1,15	0,45	0,70	75,6
	460	50	0,70	0,50	0,20	21,2
	500	50	0,60	0,50	0,10	10,6
	540	50	0,70	0,70	0,0	0,0
	580	70	0,80	0,80	0,0	0,0

Tabelle 2.

Flüssigkeit	Wärmeerzeugung in cal/min für die Resonanzfrequenz	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$ (berechnet)	Auf CCl ₄ als Einheit bezogene Wärmeerzeugung	α/ν^2 bezogen auf CCl ₄ als Einheit
Tetrachlorkohlenstoff .	148,4	20,4	1,0	1,0
Nitrobenzol	109,2	13,4	0,80	0,74
Essigsäureäthylester .	73,6	8,3	0,49	0,44
Toluol	68,0	8,0	0,46	0,39
Benzol	63,0	8,0	0,42	0,39
Xylol	46,0	7,1	0,31	0,34
Schwefelkohlenstoff .	38,7	5,0	0,27	0,26

Tabelle 2 a.

Flüssigkeit	Wärmeerzeugung in $\frac{\text{cal}}{\text{sec}} \cdot 10^3$ für die Resonanzfrequenz	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{15}$ (berechnet)	Auf Toluol als Einheit bezogene Wärmeerzeugung	α/ν^2 bezogen auf Toluol als Einheit
Toluol	8,00	0,08	1,0	1,0
n-Butylalkohol . . .	74,40	0,08	9,3	10,0
Salizylsäuremethylester	26,40	0,23	3,3	3,0

Wärmemenge zeigt nicht nur den gleichen Gang mit den Absorptionskoeffizienten, sondern eine Betrachtung der Spalten 4 und 5 der Tabelle 2 ergibt, daß zwischen der erzeugten Wärmemenge und dem klassischen Absorptionskoeffizienten eine strenge Proportionalität besteht.

Diskussion.

Eine Betrachtung unserer Ergebnisse führt zu dem Schluß, daß die durch Ultraschall in Flüssigkeiten erzeugte Wärmemenge dem Absorptionskoeffizienten — erhalten durch theoretische Überlegungen nach STOKES und KIRCHHOFF — proportional ist. Wie erwartet, wird in Tetrachlorkohlenstoff mehr Wärme als in Schwefelkohlenstoff erzeugt. — Mehrere Autoren haben unter Benutzung verschiedener Methoden gezeigt, daß Schwefelkohlenstoff und Benzol eine anomale Absorption besitzen, die die klassischen Werte um das 1000- bzw. 80fache bei Benzol übersteigt. Diese Untersuchungen wurden jedoch bei 5 MHz und höheren Frequenzen durchgeführt und dürfen zu Frequenzen bei 400 kHz nicht extrapoliert werden. Behielten die beiden Flüssigkeiten die gleiche Absorption, hätte bei unseren Messungen die beobachtete Proportionalität nicht auftreten dürfen. Man darf daher auf ein Verschwinden der anomalen Absorption bei den hier verwendeten niedrigen Frequenzen für diese Flüssigkeiten schließen. In einer weiteren Arbeit¹ haben wir bei 5 MHz die Proportionalität der Schallintensität am Strahler zum beobachteten Wert von α/ν^2 gefunden. Daraus folgt, der klassische Wert von α/ν^2 ist bei niedrigen Frequenzen auch der wahre Wert des Absorptionskoeffizienten.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich damit, daß der Absorptionskoeffizient für Ultraschall in organischen Flüssigkeiten — einschließlich Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und andere Flüssigkeiten, die bei 5 MHz und höheren Frequenzen anomal absorbieren — bei 400 kHz offenbar den klassischen Wert besitzt.

Die Arbeit wurde ins Deutsche übersetzt von Dipl.-Phys. HANS SCHULZE, Göttingen, I. Physikalisches Institut.

New Delhi 12, National Physical Laboratory of India.

¹ PARTHASARATHY, S., S. S. CHARI u. D. SRINIVASAN: Wird veröffentlicht.

Die Beziehung des durch Ultraschallwellen in Flüssigkeiten erzeugten Temperatureffektes zu ihrem Absorptionskoeffizienten.

Von

S. PARTHASARATHY, D. SRINIVASAN und S. S. CHARI.

(Eingegangen am 20. April 1953.)

Die durch Ultraschall erzeugte Wärmemenge wurde in einer Anzahl organischer Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der in früheren Veröffentlichungen beschriebenen Korrekturen bei 5 und 15 MHz bestimmt. Dabei ergibt sich, daß bei niedrigen Frequenzen die erzeugte Wärmemenge dem Absorptionskoeffizienten proportional ist, bei höheren dagegen nicht.

Einleitung.

In einer vorangehenden Arbeit wurde von uns gezeigt, daß bei 420 kHz die durch Ultraschall in einer Flüssigkeitssäule erzeugte Wärmemenge dem theoretischen Wert des Absorptionskoeffizienten proportional ist¹. Wir fanden dies sogar für die sog. „anomal absorbierenden“ Flüssigkeiten wie Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Weiterführung dieser Untersuchungen haben wir nun die Beziehung zwischen erzeugter Wärmemenge und Absorptionskoeffizienten auch bei höheren Frequenzen, und zwar bei 5 und 15 MHz bestimmt.

Experimentelles.

Ein Quarzkristall (X-Schnitt) mit einer Grundfrequenz von 5 MHz wurde als Schallstrahler benutzt. Als Spannungsquelle diente ein Flugzeugsender. Der an einem Halter befestigte Kristall wurde in ein doppelwandiges Metallkalorimeter gehängt, das sich in einem thermisch isolierten Kasten befand. Die Messung der an den Kristall anliegenden Hf-Spannung erfolgte durch ein Röhrenvoltmeter. Die während des Experimentes anliegende Spannung wurde konstant gehalten (26 V). Die Flüssigkeiten wurden 30 min mit Ultraschall bestrahlt und der Temperaturanstieg unter Berücksichtigung der Strahlungsverluste festgestellt. In einem getrennten Experiment — wie bereits von uns mitgeteilt¹ — erfolgte die Bestimmung der dielektrischen Erwärmung. Nach Abzug dieser Wärmemenge von der gesamten erzeugten ergab sich die von Ultraschall allein erzeugte Wärmemenge. Um den Meßfehler zu verringern, führten wir stets mehrere Experimente aus, die übrigens

¹ PARTHASARATHY, S., D. SRINIVASAN und S. S. CHARI: Thermische Untersuchungen über die Absorption von Ultraschall in Flüssigkeiten. (Im Druck.)

keine großen Abweichungen voneinander zeigten, und verwendeten für die Berechnungen deren Mittelwerte. Insgesamt untersuchten wir 13 Flüssigkeiten. Die Bestimmung ihres Absorptionskoeffizienten erfolgte mittels der Strahlungsdruckmethode.

Ergebnisse.

Das Verhältnis h der durch Ultraschall erzeugten Wärmemenge zur Zeit (1 sec) bei einer Frequenz von 5 MHz und der experimentell bestimmte Wert von α/ν^2 ist für 13 Flüssigkeiten in Tabelle 1 zusammen mit dem Quotienten $\frac{h}{\alpha/\nu^2}$ angegeben. Tabelle 2 enthält für vier weitere

Tabelle 1.

Nr.	Flüssigkeit	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{15}$	$\frac{h \cdot 10^3}{\left[\frac{\text{cal}}{\text{sec}} \right]}$	$\frac{h}{\alpha/\nu^2} \cdot 10^{-13}$
1.	Toluol	1,23	3,741	3,0
2.	m-Xylol	0,89	2,847	3,2
3.	Pyridin	5,2	15,720	3,0
4.	Nitrobenzol	0,99	3,174	3,2
5.	Chlorbenzol	0,98	3,130	3,2
6.	Cyclohexanol	4,89	14,800	3,0
7.	Butylalkohol	0,97	3,061	3,2
8.	Isopropylalkohol	0,92	3,040	3,3
9.	Isobutylalkohol	2,49	8,572	3,4
10.	Amylalkohol	1,93	5,780	3,0
11.	Isoamylalkohol	2,30	8,040	3,5
12.	Malonsäurediäthylester	3,68	12,310	3,3
13.	Acetophenon	1,89	6,031	3,2
Mittel:				3,2

Tabelle 2.

Nr.	Flüssigkeit	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{15}$	$\frac{h \cdot 10^3}{\left[\frac{\text{cal}}{\text{sec}} \right]}$	$\frac{h}{\alpha/\nu^2} \cdot 10^{-12}$
1.	Benzol	8,01	9,050	1,95
2.	Schwefelkohlenstoff	77,00	29,800	0,38
3.	Tetrachlorkohlenstoff	5,70	9,900	1,85
4.	Salizylsäuremethylester	7,71	13,200	1,71

Tabelle 3.

Nr.	Flüssigkeit	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{15}$	$\frac{h \cdot 10^3}{\left[\frac{\text{cal}}{\text{sec}} \right]}$	$\frac{h}{\alpha/\nu^2} \cdot 10^{-12}$
1.	Toluol	0,84	12,60	15,0
2.	Nitrobenzol	0,86	15,40	17,9
3.	n-Butylalkohol	0,795	14,20	17,8
4.	Isopropylalkohol	0,92	10,30	11,2
5.	Isobutylalkohol	1,86	14,30	8,0
6.	Acetophenon	0,46	10,00	21,8

Flüssigkeiten, die bei diesen Frequenzen eine anomale Absorption besitzen, die gleichen Angaben wie Tabelle 1.

Für die Messungen bei 15 MHz wurde der gleiche Kristall verwendet. Er wurde in seiner dritten Oberschwingung angeregt. Der Meßvorgang blieb ungeändert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Diskussion.

Aus Tabelle 1 ergibt sich die Proportionalität der erzeugten Wärmemenge zu $\frac{\alpha}{\nu^2}$. Der Wert des Verhältnisses $\frac{h}{\alpha/\nu^2}$ ist innerhalb des experimentellen Fehlers konstant. Er beträgt $3,2 \cdot 10^{-12}$. Für Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Salizylsäuremethylester ist dies nicht der Fall. Die Abweichungen ersieht man aus Spalte 4 der Tabelle 2. Es ergibt sich somit, daß mit Ausnahme weniger Flüssigkeiten die durch Ultraschall bei 5 MHz erzeugte Wärmemenge dem Absorptionskoeffizienten proportional ist. Bei einer Abweichung von dieser Proportionalität ist der Absorptionskoeffizient stets sehr groß und übersteigt den klassischen Wert um ein mehrfaches. Bei diesen anomal absorbierenden Flüssigkeiten ist das Verhältnis $\frac{h}{\alpha/\nu^2}$ also nicht mehr konstant. Umgekehrt kann die Konstanz dieses Verhältnisses zur Nachprüfung der Anomalität der Flüssigkeiten herangezogen werden. Außerdem kann man unter Voraussetzung der Konstanz von $\frac{h}{\alpha/\nu^2}$ in weiteren Flüssigkeiten den Absorptionskoeffizienten bestimmen. Dies wird in einer späteren Veröffentlichung durchgeführt.

Die bei 15 MHz erhaltenen Ergebnisse unterscheiden sich vollständig von denen bei 5 MHz (s. Tabelle 3). Die Konstanz von $\frac{h}{\alpha/\nu^2}$ fehlt vollkommen. Statt dessen findet man, daß die in den verschiedenen Flüssigkeiten erzeugte Wärmemenge gleich groß ist.

Die Arbeit wurde ins Deutsche übersetzt von Dipl.-Phys. HANS SCHULZE, Göttingen, I. Physikalisches Institut.

New Delhi 12, National Physical Laboratory of India.

Die Dissoziationsenergie von Hg_2 .

Von

J. G. WINANS und M. P. HEITZ.

(Eingegangen am 24. April 1953.)

In einem vorangehenden Artikel¹ wurde gezeigt, daß der sich aus spektroskopischen Messungen ergebende Wert der Dissoziationsenergie von Hg_2 mit dem aus thermooptischen Beobachtungen folgendem übereinstimmt. Die letztere Methode gab dabei die Reaktionsenergie oder die zusätzlich zur thermischen Energie benötigte Dissoziationsenergie des Moleküls an. Aus der spektroskopischen Untersuchung folgt hingegen die Dissoziationsenergie für die Temperatur 0°K . In der genannten Arbeit wurde die thermooptisch bei 830°K ($0,07 \text{ eV}$) bestimmte Dissoziationsenergie als Energiedifferenz zwischen dem Zustand $v'' = 0$ und dem Maximum der Potentialkurve (potentielle Energie des rotierenden Moleküls in Abhängigkeit vom Kernabstand) aufgefaßt. Da jedoch die Dissoziationsenergie mittels einer für Gleichgewichtsbedingungen hergeleiteten Gleichung bestimmt wurde, muß diese als Differenz zwischen dem Zustand $v'' = 0$ und der Asymptote der Potentialkurve betrachtet werden. Dies vereinfacht die Berechnung von D_0 bei 0°K . D_0 ist dabei die Summe aus der bei 830°K thermooptisch erhaltenen Dissoziationsenergie und der kinetischen Rotationsenergie bei 830°K . In guter Übereinstimmung mit dem aus Wellenlängenmessungen folgenden Wert der Dissoziationsenergie $D_0 = 0,15 \text{ eV}$ ergeben sich $0,142 \text{ eV}$.

Diesem Wert ist wegen der Abstandsvergrößerung im rotierenden Molekül noch ein kleiner Energiebetrag hinzuzufügen. Mit $D_0 = 0,142 \text{ eV}$ folgt für Hg_2 bei 0°K aus der LONDONSchen Gleichung ($D_0 = 159/r_e^6$) $r_e = 3,2 \text{ \AA}$. Die aus $V = \frac{1}{2} \hbar (r - r_e)^2$ für $r_e = 3,3 \text{ \AA}$ (Gleichgewichtsabstand des rotierenden Moleküls) bestimmte potentielle Energie beträgt $0,004 \text{ eV}$.

Mit dieser Korrektur folgt als thermooptisch bestimmte Dissoziationsenergie für Hg_2 bei 0°K $D_0 = 0,146 \pm 0,01 \text{ eV}$.

Der Betrag von h in Fig. 4 der vorangehenden Arbeit ist daher kleiner als $0,01 \text{ eV}$.

In der genannten Arbeit muß die von der potentiellen Energie des rotierenden Moleküls abzuziehende Energie, um die des nichtrotierenden

¹ WINANS, J. G., u. M. P. HEITZ: Z. Physik **133**, 291 (1952).

zu erhalten, heißen:

$$\frac{P^2}{2\mu r^2 h c} = I(I+1) \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2}.$$

P ist der mittlere Drehimpuls der Moleküle bei 830°K . Die mittlere thermische Rotationsenergie ist $E_e = \frac{P^2}{2\mu r_e^2 h c}$ und damit ergibt sich der in Rechnungen benutzte Ausdruck

$$U = U_0 + E_e \frac{r_e^2}{r^2}.$$

Die Arbeit wurde ins Deutsche übersetzt von Dipl.-Phys. HANS SCHULZE, Göttingen, I. Physikalisches Institut.

Wisconsin (USA.), University.

Eine modellmäßige Behandlung der Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Gitteroszillator.

Von

H. HAKEN.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 29. April 1953.)

An einem eindimensionalen Modell wird das Verhalten eines Elektrons in einem Gitter untersucht, welches elastische Schwingungen ausführt. Die Rechnung beschränkt sich dabei auf das Vorhandensein einer einzigen harmonischen Komponente. Für den Fall kurzer Wellenlänge werden einige Beispiele numerisch durchgerechnet und gezeigt, daß eine Art Bänderstruktur auftritt. Diese Struktur wird an Hand der Beispiele im einzelnen diskutiert. Insbesondere zeigt ein Vergleich mit den bisher im ruhenden Gitter benutzten Bändern, daß die letzteren unter dem Einfluß der Gitterschwingung in viele Einzelbereiche zersplittern. Ferner läßt sich der Begriff der „strahlungslosen Übergänge“ in einfacher Weise quantenmechanisch formulieren. Die Ergebnisse werden mit denen der Störungsrechnung verglichen. Die Untersuchungen werden dadurch erleichtert, daß — auch bei mehreren Oszillatoren und einem allgemeinen Wechselwirkungsglied — sich die Form der Lösung zu $e^{i\mu x} u_\mu(x, q)$ ergibt, worin u_μ in der Elektronenkoordinate x periodisch mit der Periodizität der Gitterschwingung ist, für die Elektronengeschwindigkeit v die Formel $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mu}$ gilt und die Wellenzahl μ sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes nach dem Gesetz $\dot{\mu} = \frac{eF}{\hbar}$ verschiebt. Es gelten also die gleichen Aussagen wie für das Elektron im ruhenden Gitter, wobei jedoch hier unter E die Gesamtenergie des Systems zu verstehen ist. Aus $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mu}$ folgt insbesondere die Aussage, daß es im Einelektronenmodell — auch unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit Oszillatoren — keine stabilen oder metastabilen Zustände gibt, die einen Strom transportieren.

1. Einleitung.

Die Elektronentheorie der Metalle geht von der Vorstellung aus, daß sich jedes einzelne Elektron in einem streng periodischen, zeitlich konstanten Potentialfeld bewegt. Die Wirkung der Gitterschwingung auf die Elektronen berücksichtigt sie in einer zeitabhängigen Störungsrechnung, deren Ergebnis sich so interpretieren läßt, daß das Elektron aus einem vorgegebenen Anfangszustand, der im ruhenden Gitter stationär wäre, in andere solche Zustände gestreut wird. Auf Grund dieser anschaulichen Vorstellung von Streuprozessen läßt sich — in enger Analogie zur klassischen DRUDESchen Theorie — eine Theorie der elektrischen Leitfähigkeit aufbauen, die im Gegensatz zur klassischen

Theorie das Temperaturverhalten der elektrischen Leitfähigkeit im wesentlichen verständlich gemacht hat.

Es gibt nun allerdings auch experimentelle Befunde, die die vorliegende Theorie nicht zu deuten vermag. Abgesehen von gewissen Anomalien, wie sie etwa das Widerstandsverhalten von Gold bei tiefen Temperaturen zeigt, ist hier das völlig neuartige Phänomen der Supraleitung zu nennen. Die Frage, ob man diese letztere Erscheinung durch eine verfeinerte Behandlung der Wechselwirkung Elektron—Gitter erklären kann, ist von FRÖHLICH und BARDEEN aufgegriffen worden. Während FRÖHLICH [1]¹ dabei von der aus den modernen Feldtheorien her bekannten Tatsache ausgeht, daß durch die (quantenmechanische) Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Gitterschwingungen (Schallquanten) eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen geschaffen wird, sucht BARDEEN [2] die Verhältnisse durch ein Einteilchenmodell mit einer Art HARTREE-FOCK-Ansatz zu beschreiben. Es stellte sich allerdings beide Male heraus, daß die dabei verwendeten mathematischen Hilfsmittel, die die Wechselwirkung nur störungsmäßig zu erfassen gestatten, zu einer befriedigenden Behandlung des Problems nicht ausreichen, so daß dann auch die Schlußfolgerungen mit einer großen Unsicherheit behaftet sind. Es erscheint daher wichtig, das Problem zunächst einmal mathematisch zu vereinfachen, also ein Modell zu untersuchen, das eine exakte mathematische Behandlung zuläßt und damit auch sicherere Schlußfolgerungen erlaubt.

In der Elektronentheorie der Metalle sind theoretische Untersuchungen an derartigen Modellen mehrfach durchgeführt worden und haben wesentlich zur Festigung unserer theoretischen Vorstellungen beigetragen. Soweit es sich um das Verhalten eines Elektrons im ruhenden Potentialfeld handelt, gehören hierher einmal die Untersuchungen, die sich an die grundlegende Arbeit von KRONIG-PENNEY [3] anschließen, wobei die einzelnen Gitterzentren durch δ -Funktionen dargestellt werden, andererseits die Rechnungen etwa von BRILLOUIN [4], MORSE [5] und kürzlich SLATER [6], in denen das Gitterpotential durch trigonometrische Funktionen wiedergegeben wird.

Ein Modell, in welchem erstmals auch die Schwingungen des Grundgitters selbst mit aufgenommen sind, ist von GROSS [7] behandelt worden. In seinem Modell, das eindimensional ist, läßt er das Potential des ruhenden Gitters ganz weg, das Elektron bewegt sich also im kräftefreien Raum. Von den Gitterschwingungen, die sich im allgemeinen Fall als Superposition der Normalschwingungen des Systems darstellen, wird nur eine einzige harmonische Komponente berücksichtigt. Sein Wechselwirkungsansatz schließlich ist auf die langreichweitigen COULOMBSchen Kräfte in polaren Medien zugeschnitten.

¹ Die Literaturhinweise beziehen sich auf das Verzeichnis am Schluß der Arbeit.

In dieser Arbeit wollen wir nun ein Modell zugrunde legen, das zur Beschreibung der kurzreichweitigen Kräfte in Metallen geeignet erscheint, und schließen uns dabei insofern methodisch an GROSS an, indem auch wir — in einer Dimension — ein Elektron in Wechselwirkung mit einer harmonischen Gitterschwingung untersuchen. Während aber in polaren Medien wegen der geringen Konzentration freibeweglicher Elektronen die Betrachtung einzelner Elektronen von vornherein gerechtfertigt ist, ist das bei Metallen keineswegs der Fall. Insofern stellt also diese Arbeit nur einen ersten Schritt dar, dem weitere Untersuchungen über die Kopplung mehrerer Elektronen mit den Gitterschwingungen zu folgen haben.

2. Der mathematische Ansatz des Modells.

Wir betrachten eine eindimensionale periodische Struktur mit der Gitterkonstanten a . Das Potential der ruhenden Gitterpunkte werde dargestellt durch δ -Funktionen der Form $\sigma \cdot \delta(x - na)$. Im ruhenden, periodischen Gitter findet das Elektron dann ein Potential vor, das sich durch Aufsummation der δ -Funktionen ergibt, so daß dann seine Bewegung durch den HAMILTON-Operator

$$H_{El} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sigma \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na)$$

bestimmt ist. Wir nehmen nun an, daß das System der Gitterzentren elastische Schwingungen ausführen kann. Eine einzelne harmonische Komponente dieser Schwingung werde gekennzeichnet durch den Ausbreitungsvektor k und die Frequenz ω . Die Auslenkung des Gitterpunktes am Orte $x = na$ ist dann durch

$$A = q(t) \cdot \cos k n a$$

gegeben. Darin enthält q die Zeitabhängigkeit, etwa in der Form $\cos \omega t$. Die quantenmechanische Beschreibung erfolgt dann durch den HAMILTON-Operator

$$H_{osz} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{M}{2} \omega^2 q^2,$$

worin für M die Masse eines Gitterzentrums einzusetzen ist.

Als eigentliches Problem bleibt uns jetzt noch die Bestimmung des Wechselwirkungsgliedes H_w . Zur Aufstellung eines solchen Gliedes lehnen wir uns an Ausdrücke an, die aus der störungstheoretischen Behandlung derartiger Probleme bekannt sind. Einem Gitterzentrum mit dem Potential $V(x - na)$ kommt bei einer Auslenkung $q \cos k n a$ das Störpotential $V(x - na - q \cos k n a) - V(x - na)$ zu, das sich dann unter der Annahme kleiner Auslenkungen zu $-q \cos k n a \text{ grad } V(x - na)$

vereinfachen läßt. Das Störpotential aller Gitterzentren ist dann durch

$$-q \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \cos k n a \operatorname{grad} V(x - n a)$$

gegeben. Als die wesentlichen Züge dieses Wechselwirkungsgliedes, die wir in unser Modell übernehmen wollen, sehen wir an:

1. Die Linearität in q ,
2. die Periodizität in der Ortskoordinate des Elektrons,
3. die Tatsache, daß dieses Wechselwirkungsglied nur dort existiert, wo das Potential der einzelnen Gitterpunkte wirksam ist.

Dem obigen Ansatz entsprechend bietet sich zunächst anstatt von $\operatorname{grad} V$ der Ansatz $\sigma \frac{d\delta(x - na)}{dx}$. Die wesentlichen Punkte 1, 2, 3 werden aber, wie man sieht, bereits dadurch erfaßt, daß wir statt dessen einfach die Funktion $\tau \delta(x - na)$ einführen, wobei τ eine geeignete Kopplungskonstante bedeutet. Wir erhalten auf Grund dieser Gesichtspunkte das Wechselwirkungsglied¹

$$H_W = -\tau q \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \cos k n a \delta(x - n a) \dagger. \quad (2.4)$$

Wenn wir dieses Wechselwirkungsglied nur als ein Störungsglied auffassen, so könnten wir damit in den üblichen Rechnungsgang der Metalltheorie eingehen. Da auch dort bei der wirklichen Ausrechnung weitgehend nur von den Eigenschaften 1 und 2 des Wechselwirkungsansatzes Gebrauch gemacht wird, werden sich dabei im wesentlichen die von dort her bekannten Resultate wiederfinden, wobei die Angleichung durch eine passende Wahl der Kopplungskonstanten² erzielt wird. Insbesondere ergibt sich schon aus der Linearität in q , daß jeweils nur ein Schallquant absorbiert oder emittiert wird, während aus der Periodizität in der Elektronenkoordinate folgt, daß die Wellenzahlen der im ruhenden Gitter stationären Elektronenzustände bei einem Stoß der Auswahlregel

$$\mu_2 = \mu_1 \pm k + \text{Vektor des reziproken Gitters}$$

genügen.

Dieser Wechselwirkungsansatz läßt eine exakte Behandlung des eben formulierten Problems zu. Dabei können wir ohne weiteres die Wirkung des ruhenden Gitters berücksichtigen oder aber — wie dies in den neueren

¹ Den Vorschlag dieses Wechselwirkungsgliedes verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. VOLZ.

[†] Unter Umständen kann es sich später bei den numerischen Rechnungen als zweckmäßig erweisen, in der \cos -Funktion eine geeignet zu wählende Phase anzubringen.

² Hierbei denken wir allerdings schon an die Kopplung mit mehreren Oszillatoren und greifen insofern weiteren Untersuchungen voraus, in denen der Übergang von einem Oszillator zu mehreren vollzogen wird.

Arbeiten zur Metalltheorie häufig getan wird — auch ganz weglassen. Durch Vergleich der Resultate lassen sich die Abweichungen übersehen, die durch die Nichtberücksichtigung des Grundgitterpotentials entstehen. Dies ist deshalb von Interesse, weil erst kürzlich SLATER [6] darauf hingewiesen hat, daß die Annahme völlig freier Elektronen in Metallen im allgemeinen nicht gerechtfertigt erscheint.

3. Allgemeine Eigenschaften der Lösung.

Bevor wir an die Behandlung unseres speziellen Beispiels gehen, untersuchen wir einige allgemeine Eigenschaften der Lösung. Diese ergeben sich aus der Tatsache, daß wir infolge der Periodizität des Wechselwirkungsgliedes einen in der Elektronenkoordinate periodischen HAMILTON-Operator vor uns haben. Wir legen unseren Betrachtungen die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(H_{El} + H_{Osz} + H_W) \psi = E \psi \quad (3.1)$$

zugrunde, worin

$$H_{El} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \dagger$$

der HAMILTON-Operator des Elektrons im ruhenden, periodischen Grundgitter mit dem Potential $V(x)$ ist und

$$H_{Osz} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq_i^2} + \frac{M}{2} \omega_i^2 q_i^2$$

der HAMILTON-Operator derjenigen Oszillatoren ist, die wir in unsere Betrachtungen mit einbeziehen wollen. H_W soll derjenige Teil des HAMILTON-Operators sein, der die Wechselwirkung dieser Gitteroszillatoren mit dem Elektron darstellt. Für das folgende brauchen wir noch nicht die spezielle Form (2.1), sondern es genügt zunächst, wenn wir voraussetzen, daß er keine Ableitungen nach x enthält, was ja bei allen üblichen Wechselwirkungsansätzen erfüllt ist, und daß er periodisch in der Elektronenkoordinate x ist. Die Periode soll ein Vielfaches La der Gitterkonstanten a sein.

Die SCHRÖDINGER-Funktion ψ des Gesamtsystems wird jetzt eine Funktion der Variablen x, q_1, \dots, q_n . Da hinsichtlich der Abhängigkeit von x der HAMILTON-Operator periodisch mit der Periode La ist, ergibt sich nach FLOQUET-BLOCH sofort als allgemeine Form der Lösung:

$$\psi = e^{i\mu x} u_\mu(x, q_1, \dots, q_n) \quad (3.2)$$

† Wir haben der Einfachheit halber nur eine Koordinate des Elektrons angeführt. Die Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich aber leicht auf den dreidimensionalen Ortsraum des Elektrons übertragen.

wobei $u_\mu(x, q_1, \dots, q_n)$ eine in x periodische Funktion mit der Periode La ist. Die Lösung ψ ändert sich nicht, wenn man μ durch $\mu + \frac{2\pi m}{La}$ ersetzt. Außer ψ hängt natürlich auch E von der „Wellenzahl“ μ ab und besitzt — bei geeigneter Zuordnung — in μ die gleiche Periodizität wie ψ . Wir können also die Energiewerte im μ -Raum um Vielfache von $\frac{2\pi}{La}$ verschieben.

Für unser System läßt sich nun sehr einfach zeigen, daß die Geschwindigkeit der Elektronenbewegung in dem einfachen Zusammenhang

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mu} \quad (3.3)$$

mit der Gesamtenergie E unseres Systems steht, eine Beziehung, die später benutzt wird. Wir setzen dazu (3.2) in die SCHRÖDINGER-Gleichung (3.1) ein¹. Es bleibt nach Herausheben des Exponentialfaktors:

$$\tilde{H}_\mu u_\mu \equiv \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{d^2}{dx^2} - 2i\mu \frac{d}{dx} - \mu^2 \right] + V(x) + H_{Osz} + H_W \right\} u_\mu = E_\mu u_\mu.$$

Wir bilden:

$$\begin{aligned} \int u_\mu^* \frac{d}{d\mu} (\tilde{H}_\mu u_\mu) dx dq_1 \dots dq_n \\ \left(= \int u_\mu^* \left(\frac{d}{d\mu} \tilde{H}_\mu \right) u_\mu dx dq_1 \dots dq_n + \int u_\mu^* \tilde{H}_\mu \frac{du_\mu}{d\mu} dx dq_1 \dots dq_n \right) \\ = \int u_\mu^* \frac{d}{d\mu} (E_\mu u_\mu) dx dq_1 \dots dq_n \end{aligned}$$

und subtrahieren davon

$$\begin{aligned} \int \frac{du_\mu}{d\mu} \tilde{H}_\mu^* u_\mu^* dx dq_1 \dots dq_n \left(= \int u_\mu^* \tilde{H}_\mu \frac{du_\mu}{d\mu} dx dq_1 \dots dq_n \right) \\ = E_\mu \int u_\mu^* \frac{du_\mu}{d\mu} dx dq_1 \dots dq_n. \end{aligned}$$

Von den linken Seiten bleibt

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int u_\mu^* \left(-i \frac{d}{dx} u_\mu + \mu u_\mu \right) dx dq_1 \dots dq_n$$

stehen, von den rechten $\partial E_\mu / \partial \mu$. Wir haben also

$$\frac{\hbar^2}{mi} \int e^{-i\mu x} u_\mu^* \frac{d}{dx} e^{i\mu x} u_\mu dx dq_1 \dots dq_n = \frac{\partial E_\mu}{\partial \mu},$$

d.h. $\frac{\hbar}{m} p = \frac{\partial E}{\partial \mu}$, mithin die obige Behauptung.

¹ Die Beweismethode lehnt sich an die von JONES und ZENER [8] im ruhenden Gitter benutzte an.

Weiter läßt sich an Hand unserer Lösung auch sofort das Verhalten des Elektrons unter der Wirkung eines elektrischen Feldes angeben. Wir legen dazu die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung zugrunde:

$$(H_{El} + H_{Osz} + H_W - eFx)\varphi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (3.4)$$

und behaupten, daß die von HOUSTON [9] zur Behandlung des gleichen Problems im *ruhenden* Gitter herangezogene Lösung von der Form

$$\varphi = e^{-\frac{i}{\hbar} \int^t E(\mu + \lambda s) ds} \psi_{\mu + \lambda t}, \quad (3.5)$$

auch hier im allgemeinen eine gute Näherung darstellt. Für ψ_k ist dabei die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (3.1) zu nehmen. eF/\hbar haben wir durch λ abgekürzt. Setzen wir (3.5) in die Gl. (3.4) ein, so heben sich alle Glieder weg bis auf

$$\frac{eF}{i} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^t E(\mu + \lambda s) ds} e^{i(\mu + \lambda t)x} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} u_{\mu + \lambda t}(x, q_1, \dots, q_n).$$

Solange also u_μ langsam mit μ variiert oder F klein ist, stellt (3.5) eine gute Näherung dar. Sonst muß man in der von HOUSTON dargelegten Weise den Übergang nach höheren Bändern ins Auge fassen. Daß (3.5) Lösung ist, drückt man in der bekannten Weise auch durch das Gesetz

$$\dot{\mu} = \frac{eF}{\hbar} \quad (3.6)$$

aus. Daraus und aus $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mu}$ folgt unmittelbar

$$\dot{v} = \frac{eF}{m^*}.$$

Darin ist $m^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial \mu^2}$ genau wie bei einem Elektron im ruhenden periodischen Potential die „scheinbare Masse“. Man sieht also, daß diese Beziehungen vollkommen analog sind denen, die vom gewöhnlichen Ein-elektronenproblem her bekannt sind. Wir haben nur darauf zu achten, daß wir in unserem Falle für E die *Gesamtenergie* unseres Systems einzusetzen haben.

4. Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung.

Wir gehen nun an die Behandlung unseres speziellen Problems. Unser HAMILTON-Operator besteht aus den drei Gliedern:

$$\begin{aligned} H_{El} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sigma \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(x - la) \\ H_{Osz} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{M\omega^2}{2} q^2 \\ H_W &= \tau q \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \cos kla \delta(x - la). \end{aligned}$$

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(H_{El} + H_{Osz} + H_W) \psi(x, q) = E \psi(x, q) \quad (4.1)$$

entwickeln wir nach den Eigenfunktionen des Oszillatorproblems

$$H_{Osz} K_\kappa(q) = E_\kappa K_\kappa(q).$$

Wir setzen also

$$\psi(x, q) = \sum_{\kappa=0}^{\infty} c_\kappa(x) K_\kappa(q), \quad (4.2)$$

gehen damit in die SCHRÖDINGER-Gleichung (4.1) ein, multiplizieren von links her mit $K_\lambda^*(q)$ und integrieren über q von $-\infty$ bis $+\infty$. Wegen

$$\int K_\lambda^* K_\kappa dq = \delta_{\lambda\kappa}, \quad \int K_\lambda^* q K_\kappa dq = \delta_{\lambda, \kappa \mp 1} q_{\lambda, \lambda \pm 1}$$

mit

$$q_{\lambda, \lambda+1} = q_{\lambda+1, \lambda} = \sqrt{\frac{\hbar(\lambda+1)}{2M\omega}}$$

erhalten wir:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \sigma \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(x - la) + (\lambda + \frac{1}{2}) \hbar \omega - E \Big\} c_\lambda(x) + \\ & + \tau \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \cos k l a \delta(x - la) (q_{\lambda, \lambda-1} c_{\lambda-1}(x) + q_{\lambda, \lambda+1} c_{\lambda+1}(x)) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

Wir setzen nun $x = a \tilde{x}$, $k = \tilde{k}/a$ und führen weitere dimensionslose Größen ein:

$$\frac{\hbar^2}{2m a^2} = \frac{1}{\eta}, \quad \alpha = \eta \cdot \hbar \omega \quad \varepsilon = \eta \cdot E$$

$$\gamma = \eta \cdot \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \cdot \tau \uparrow \uparrow \uparrow \quad \beta = \eta \cdot \frac{1}{a} \cdot \sigma \uparrow.$$

Das Gleichungssystem lautet dann:

$$\left\{ \begin{aligned} & -\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \beta \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(\tilde{x} - l) + \alpha(\lambda + \frac{1}{2}) - \varepsilon \Big\} c_\lambda(\tilde{x}) + \\ & + \gamma \cdot \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \cos \tilde{k} l \cdot \delta(\tilde{x} - l) \{ \sqrt{\lambda+1} c_{\lambda+1}(\tilde{x}) + \sqrt{\lambda} c_{\lambda-1}(\tilde{x}) \} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

Das Zeichen \sim über x und k lassen wir im folgenden einfach weg, da Mißverständnisse nicht zu befürchten sind. Wir haben es hier mit dem Problem zu tun, ein System von unendlich vielen Differentialgleichungen zu lösen. Dieses System von *Differentialgleichungen* reduzieren wir nun

† Der Faktor $1/a$ kommt wegen $\delta(a\tilde{x} - la) = \delta(\tilde{x} - l) \cdot 1/a$.

†† Der Faktor $\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}}$ rührt von $q_{\lambda, \lambda \pm 1}$ her.

auf ein System von *gewöhnlichen, linearen*, homogenen Gleichungen, in dem nur noch an ganz bestimmten Stellen zu nehmende c_λ miteinander verknüpft sind. Dazu führen wir für jedes λ eine GREENSche Funktion $G_\lambda(x, \xi)$ ein, welche für $0 \leq x \leq L$ die Gleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + \alpha\left(\lambda + \frac{1}{2}\right) - \varepsilon\right) G_\lambda(x, \xi) = \delta(x, \xi) \quad (4.5)$$

erfüllen und die Form

$$e^{i\mu x} g_\lambda(x, \xi) \quad (4.6)$$

haben soll, worin $g_\lambda(x, \xi)$ eine in x periodische Funktion mit der Periode L ist. Eine solche Funktion ist von SAXON und HUTNER [10] angegeben worden:

$$G_\lambda(x, \xi) = \frac{1}{2\kappa_\lambda} e^{i\mu x} \left\{ e^{-i\mu\left(x-L\left[\frac{x-\xi}{L}\right]\right)} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{e^{i\mu L} \sin \kappa_\lambda\left(x-\xi-L\left[\frac{x-\xi}{L}\right]\right) - \sin \kappa_\lambda\left(x-\xi-L\left[\frac{x-\xi}{L}\right]-L\right)}{\cos \mu L - \cos \kappa_\lambda L} \right) \right\} \quad (4.7)$$

Darin haben wir zur Abkürzung $\varepsilon - \alpha\left(\lambda + \frac{1}{2}\right) = \kappa_\lambda^2$ gesetzt. Die eckigen Klammern in (4.7) bedeuten, daß man die größte (positive oder negative) *ganze* Zahl zu nehmen hat, die kleiner oder gleich dem in den Klammern stehenden Argument ist. Die Periodizität des in der geschweiften Klammer stehenden Ausdrucks ist unmittelbar zu sehen, denn es gilt:

$$(x+L) - L\left[\frac{x+L-\xi}{L}\right] = x+L - L\left[\frac{x-\xi}{L} + 1\right] \\ = x+L - L\left(\left[\frac{x-\xi}{L}\right] + 1\right) = x - L\left[\frac{x-\xi}{L}\right].$$

Daß Gl. (4.5) erfüllt ist, gewährleisten für $x \neq \xi$ die trigonometrischen Funktionen. Für $x = \xi$ hat zu gelten:

$$\frac{d}{dx} G(x, \xi) \Big|_{\xi+0} - \frac{d}{dx} G(x, \xi) \Big|_{\xi-0} = 1. \quad (4.8)$$

Wir nehmen x, ξ aus $0 \dots L$. Für $x > \xi$ ist

$$G(x, \xi) = \frac{1}{2\kappa} \frac{e^{i\mu L} \sin \kappa(x-\xi) - \sin \kappa(x-\xi-L)}{\cos \mu L - \cos \kappa L},$$

für $x < \xi$

$$G(x, \xi) = \frac{1}{2\kappa} \frac{\sin \kappa(x-\xi-L) - e^{-i\mu L} \sin \kappa(x-\xi)}{\cos \mu L - \cos \kappa L}.$$

Damit wird die linke Seite von Gl. (4.8):

$$\frac{\kappa}{2\kappa(\cos \mu L - \cos \kappa L)} \times \\ \times \{e^{i\mu L} \cos(\kappa \cdot 0) - \cos \kappa(0-L) - \cos \kappa(0-L) + e^{-i\mu L} \cos(\kappa \cdot 0)\},$$

also gleich Eins.

Mit diesen GREENSchen Funktionen $G_\lambda(x, \xi)$ läßt sich jede der Differentialgleichungen (4.4) auch als Integralgleichung schreiben:

$$c_\lambda(x) = \int G_\lambda(x, \xi) \left\{ \beta \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta(\xi - l) c_\lambda(\xi) + \right. \\ \left. + \gamma \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \cos kl \delta(\xi - l) (\sqrt{\lambda} c_{\lambda-1}(\xi) + \sqrt{\lambda+1} c_{\lambda+1}(\xi)) \right\} d\xi.$$

Die besondere Form (4.6) der GREENSchen Funktion $G_\lambda(x, \xi)$ sorgt dafür, daß c_λ in seinem ganzen Verlauf längs x festliegt, wenn der Verlauf nur innerhalb $0 \leq x \leq L$ gegeben ist. Dies heißt, daß die Integralgleichung nur über dem Gebiet $0 \leq x \leq L$ zu formulieren ist, wir also die Integration nur von 0 bis L zu erstrecken haben. Nun stehen in diesen Integralgleichungen auf der rechten Seite lauter δ -Funktionen. Die Integration reduziert sich damit auf eine Summation über die Stellen $l=0, 1, 2, \dots, L-1$, so daß aus dem Integralgleichungssystem ein System von Funktionalgleichungen wird:

$$c_\lambda(x) = \sum_{l=0}^{L-1} G_\lambda(x, l) \{ \beta c_\lambda(l) + \gamma \cos kl (\sqrt{\lambda} c_{\lambda-1}(l) + \sqrt{\lambda+1} c_{\lambda+1}(l)) \} \\ \lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Diese Gleichungen besagen, daß man die $c_\lambda(x)$ überall kennt, wenn sie an den Stellen l bekannt sind. Es bleibt also nur die Aufgabe, die $c_\lambda(l)$ zu berechnen. Zu diesem Zwecke setzen wir für x nacheinander die Werte $m=0, 1, 2, \dots, L-1$ ein und erhalten damit die Gleichungen

$$c_\lambda(m) = \sum_{l=0}^{L-1} G_\lambda(m, l) \{ \beta c_\lambda(l) + \gamma \cos kl (\sqrt{\lambda} c_{\lambda-1}(l) + \sqrt{\lambda+1} c_{\lambda+1}(l)) \} \quad (4.9) \\ \lambda = 0, 1, 2, \dots \quad m = 0, 1, 2, \dots, L-1.$$

Dieses ist nun das angekündigte lineare, homogene Gleichungssystem, das aus unendlich vielen Gleichungen besteht. Es hat schematisch die Gestalt:































	$\lambda=0$	1	2	3	4	\dots
$l=$	$0 \dots L-1$	$0 \dots L-1$	$0 \dots L-1$	$0 \dots L-1$	$0 \dots L-1$	\dots
$m=0$						\dots
\vdots						
$L-1$						\dots
\vdots						
0						\dots
\vdots						
$L-1$						\dots
\vdots						
0						\dots
\vdots						
$L-1$						\dots
\vdots						
0	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\dots
\vdots						
$L-1$	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\dots
\vdots						

Fig. 1. Schema des Gleichungssystems.

Wenn dieses System eine konvergente Lösung haben soll, so muß der Wert seiner Determinante — aufgefaßt als Grenzwert der Folge der endlichen Teildeterminanten — verschwinden. Für die Rechnung ersetzen wir die Gesamtdeterminante von vornherein durch eine Teildeterminante von endlicher Dimension und fordern, daß diese verschwindet. Da die Determinante von den $G_\lambda(m, l)$ abhängt, haben wir eine einschränkende Bedingung für diese GREENSchen Funktionen. Diese enthalten zwei Parameter, nämlich die Wellenzahl μ und die Energie E , die in den $\kappa_\lambda = \sqrt{\varepsilon - \alpha(\lambda + \frac{1}{2})}$ enthalten ist. Die Bedingung, daß die Determinante gleich Null ist, legt also eine Beziehung zwischen E und μ fest. Unsere Aufgabe ist es in den nächsten Abschnitten, den Zusammenhang zwischen E und μ in einigen Beispielen zu berechnen und in Abhängigkeit von den Kopplungskonstanten β und γ sowie als Funktion der Oszillatorenergie zu untersuchen. Die Berechnung der c_λ bereitet dann keine großen Schwierigkeiten. Sie soll aber in der vorliegenden Arbeit nicht unsere Aufgabe sein.

Da wir bei der praktischen Rechnung nur endlich viele Gleichungen des Systems (4.3) bzw. (4.9), also etwa nur die ersten n -Zeilen und n -Spalten der Determinante berücksichtigen können, so ist es wichtig, eine allgemeine Aussage zu haben, in welcher Richtung die Abweichungen von der exakten Kurve $E(\mu)$ liegen. Eine solche liefert das Variationsprinzip. Die Gln. (4.3) lassen sich nämlich auch unmittelbar als Gleichungen auffassen, die sich durch Variation der c_λ aus der Variationsaufgabe

$$\int \psi^* H \psi d\tau = \text{Extremum!}; \quad \int \psi^* \psi d\tau = 1$$

ergeben. Wir können daher feststellen, daß bei einem endlichen Summenansatz (4.2) die exakten Eigenwerte sämtlich von oben her approximiert werden. Wenn wir dabei die untersten Oszillatorzustände mitnehmen, also in unserem Schema von Fig. 1 von der linken oberen Ecke ausgehend ein quadratisches Schema abgrenzen, so können wir (aller Voraussicht nach) erwarten, daß die Approximation bei den unteren Kurven besser ist als bei den oberen, wobei sich diese Aussage jeweils auf die gleiche reduzierte Wellenzahl μ bezieht.

5. Durchführung der Rechnung für einige spezielle Schwingungszustände des Gitters.

Aus dem Schema der Fig. 1 sieht man, daß die einzelnen Kästchen der Determinante um so mehr Glieder enthalten, je größer die Wellenlänge der Gitterschwingung ist. Infolgedessen ist das Lösungsverfahren aus rechentechnischen Gründen im besonderen auf kurze Gitterwellen zugeschnitten.

A. Wellenlänge ∞ . Die kürzeste Gitterwellenlänge ist diejenige, bei der sich der Schwingungszustand bereits auf einem Gitterabstand wieder-

holt, also die Wellenlänge Eins. Da in diesem Fall alle Gitterpunkte gleichphasig schwingen, ist dieser Fall gleichbedeutend mit dem der Wellenlänge unendlich. Wenn wir mit diesem Fall beginnen, so müssen wir uns klar sein, daß er im Rahmen unserer Ansätze mit Vorbehalt zu behandeln ist. Bei einer longitudinalen Schwingung etwa würde dieser Schwingungszustand ja den Fall darstellen, daß das Gitter als Ganzes hin- und herschwingt. Unser Ansatz (2.1) schematisiert diesen Vorgang dahin, daß alle Gitterzentren in ihrer Anziehungskraft schwanken. Wenn man sich die Kräfte von elektrischer Natur denkt, so würde in diesem Falle das Gesamtgitter nicht elektrisch neutral bleiben, während diese Neutralitätsforderung bei allen übrigen Wellenlängen erfüllt ist. Trotzdem soll dieses Beispiel hier durchgeführt werden, da es eine erste Prüfung für die Durchführbarkeit und die Güte der Konvergenz des Verfahrens liefert. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Fig. 2 dargestellt. Den allgemeinen Rechnungsgang erläutern wir am Beispiel der Kurve *b*. In diesem Falle sind, um einen Einblick in die Konvergenz des Verfahrens zu erhalten, schrittweise bis zu fünf Kästchen der Determinante (s. Fig. 1) in die Rechnung einbezogen worden. Jedesmal wurde die Determinante ausgerechnet und dann ein bestimmter ε -Wert eingesetzt. Numerisch wurde dann der μ -Wert bestimmt, für den die zugehörige Determinante Null wurde. Entsprechend der Zahl der Kästchen sind die so entstehenden Kurven mit b_2, b_3, b_4, b_5 bezeichnet, wobei b_5 dem Grenzwert schon sehr nahe kommt. Die Kurve *a* stellt das analoge Ergebnis für schwächere Kopplung dar. Zum Vergleich ist in den oberen gestrichelten Kurven der Energieverlauf angegeben, wie er ohne Kopplung zwischen Elektron und Gitterschwingung vorliegt. Die angedeutete Kurvenschar entspricht den verschiedenen Anregungszuständen des Oszillators.

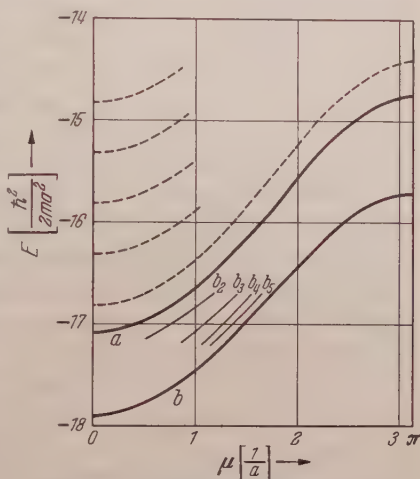


Fig. 2. Wellenlänge ∞ . $\beta = -8$; $\alpha = 0,5$.
a) $\gamma^2 = 0,01$; b) $\gamma^2 = 0,03$.

Einen Einblick in die Art, wie die Energieabsenkung zustande kommt, erhalten wir auf folgende Weise:

Wir betrachten zunächst die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$W(x, q) = \psi^*(x, q) \psi(x, q)$$

im Raum der Koordinaten x, q . Wenn wir diese über alle q integrieren, erhalten wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Ortsraum. Wir spalten nun die letztere Integration auf in zwei Teile, nämlich die Integration von $-\infty$ bis 0 und in die von 0 bis $+\infty$. Die Fläche unter den beiden Kurven bedeutet jeweils die Wahrscheinlichkeit, die Oszillatorkoordinate im positiven bzw. negativen Bereich anzutreffen. Es zeigt sich, daß — wenn wir $\gamma > 0$ annehmen — die negative Oszillatorkoordinate mit größerer Wahrscheinlichkeit auftritt, d.h. daß durch die Wechselwirkung mit dem Elektron die anziehende Phase (tiefere potentielle Energie des Elektrons) bevorzugt wird.

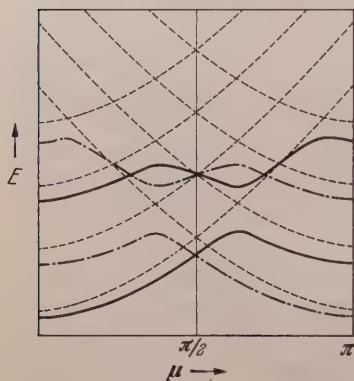


Fig. 3. Wellenlänge 2 (schematisch).

Im übrigen aber ist bis auf einen konstanten Faktor, der durch den genannten Effekt gegeben ist, der Funktionsverlauf für die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in beiden Phasen derselbe. Das heißt, daß man von einer „Mitbewegung des Elektrons“ mit der Schwingungsphase des Oszillators nicht sprechen kann, daß also in diesem Sinne keine Korrelation besteht^{1,2}.

B. Wellenlänge 2. Hier wurden drei Fälle untersucht, nämlich

Fall 1: Grundpotential $\beta = 0$, Oszillatorenergie (in Einheiten $1/\eta$) = 2

Fall 2: Grundpotential $\beta = -8$, Oszillatorenergie (in Einheiten $1/\eta$) = 2

Fall 3: Grundpotential $\beta = -8$, Oszillatorenergie (in Einheiten $1/\eta$) = 0,5.

Bevor wir auf die quantitativen Resultate eingehen, erläutern wir das Verfahren, wie die Ergebnisse gewonnen und aufgetragen wurden, an der (qualitativ dem Fall 1 entsprechenden) Fig. 3. In die Determinante (die bei der praktischen Rechnung auf drei bzw. vier Kästchen beschränkt wurde) wurde ein bestimmter Wert von ε eingesetzt und das jeweilige μ bestimmt, bei dem die Determinante verschwindet. Dieses μ ist aber nicht eindeutig bestimmt, da es nach geeigneten Umformungen

¹ Die gegenüber dem kopplungsfreien Fall abgesenkten und ein wenig abgeflachten Energiekurven lassen es als möglich erscheinen, daß sich diese Kurven näherungsweise als die Energiekurven eines starren Gitters mit etwas verstärktem Anziehungspotential darstellen lassen. Tatsächlich zeigt sich, daß dies für beide Kopplungskonstanten in sehr guter Näherung möglich ist. Den Fall der Kopplung mit $\gamma^2 = 0,01$ können wir darstellen durch ein Grundgitter, dessen $|\beta|$ von 8 auf 8,064 erhöht ist, den anderen Fall mit $\gamma^2 = 0,03$ durch eine Erhöhung von $|\beta|$ auf 8,348.

² Diese Aussage dürfte in ihrer Gültigkeit allerdings auf den vorliegenden speziellen Fall der Wellenlänge ∞ beschränkt sein.

innerhalb der Determinante nur in der Form $\cos 2\mu$ auftritt. In Fig. 3 haben wir uns bei der Festlegung von μ auf den Bereich von 0 bis π beschränkt, da sich dann außerhalb alle Kurven periodisch mit der Periode π wiederholen. Dies entspricht der allgemeinen Periodizitätseigenschaft von E , das in der Wellenzahl μ im allgemeinen Fall der Wellenlänge L periodisch mit $2\pi L$ sein soll. Beim Auftragen entstehen dann die in Fig. 3 dargestellten Kurven, wobei die ausgezogenen und die strichpunktiierten Kurven zunächst gleichberechtigt sind und um die Achse $\mu = \pi/2$ spiegelsymmetrisch liegen. Bei verschwindender Wechselwirkung würden sie sich auf die gestrichelten Kurven zusammenziehen, die durch einfaches Verschieben aus der Energieparabel des freien Elektrons hervorgehen. Wir haben natürlich weiterhin die Freiheit, die Kurvenäste auch einzeln um π zu verschieben. Von dieser Freiheit können wir in der Weise Gebrauch machen, daß wir die strichpunktiierten Äste um π nach links verschieben, wodurch sich jeweils die strichpunktiierten und die ausgezogenen Äste zu einem einzigen Kurvenzug zusammenschließen. In den folgenden Figuren haben wir nur die in Fig. 3 ausgezogenen Äste wiedergegeben. Die gestrichelten Kurven stellen die Gesamtenergie bei verschwindender Wechselwirkung dar, entsprechen also der Summe aus Elektronenenergie und Oszillatorenergie. Bei Einschalten der Wechselwirkung spalten diese Kurven in ganz bestimmter Weise auf und schließen sich zu den dargestellten Kurvenzügen zusammen. Diese Aufspaltungen werden auch von der Störungsrechnung vorhergesagt, allerdings muß man dazu unter Umständen zu Störungsgliedern höherer Ordnung fortschreiten.

Die quantitativen Ergebnisse zu den Fällen 1 bis 3 sind in den Fig. 4 bis 6 zusammengestellt, wobei einerseits die Kopplungskonstante, andererseits die Konstante des Potentials im ruhenden Gitter sowie die Oszillatorfrequenz variiert wurden. In Fig. 4 sieht man zunächst für den Fall des verschwindenden Grundgitterpotentials, daß sich die tiefste Energiekurve mit wachsender Kopplungskonstante γ immer weiter absenkt und dabei flacher wird. Von besonderem Interesse ist der Vergleich dieser Kurve mit Fig. 5, die für nicht verschwindendes Grundgitterpotential gerechnet wurde. Die entsprechenden „Stützkurven“ sind nicht mehr die Parabeln des kräftefreien Falls, sondern die Energiebänder des Elektrons im ruhenden Gitter etwa nach KRONIG-PENNEY [3]. Das hier betrachtete tiefste Band liegt in diesem Falle natürlich bei stark negativen Energiewerten. Man sieht nun, daß in diesem Falle schon eine sehr viel kleinere Kopplungskonstante ein stärkeres Abweichen von der „Stützkurve“ hervorruft als im Falle des fehlenden Grundgitterpotentials, daß also der energetische Einfluß einer Kopplung durch die Anwesenheit des Grundgitters außerordentlich verstärkt wird. In Fig. 6 schließlich sind wieder verschiedene Kopplungsfälle, diesmal jedoch für

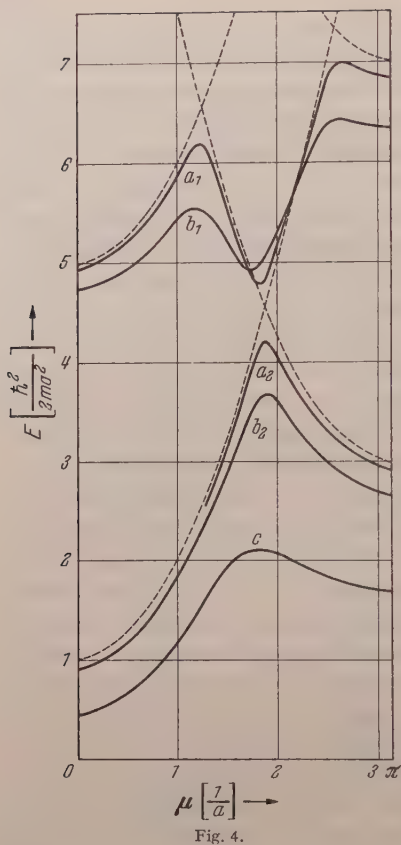


Fig. 4.

Fig. 4. Wellenlänge 2. $\beta = 0$; $\alpha = 2$. a) $\gamma^2 = 0,1$; b) $\gamma^2 = 0,5$; c) $\gamma^2 = 2$.

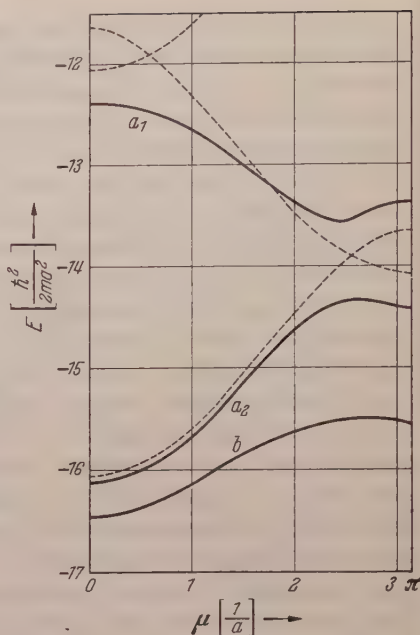


Fig. 5.

Fig. 5. Wellenlänge 2. $\beta = -8$; $\alpha = 2$. a) $\gamma^2 = 0,01$; b) $\gamma^2 = 0,1$.

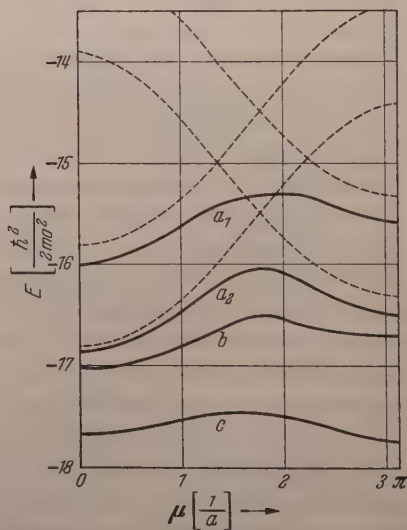


Fig. 6.

Fig. 6. Wellenlänge 2. $\beta = -8$; $\alpha = 0,5$. a) $\gamma^2 = 0,01$; b) $\gamma^2 = 0,03$; c) $\gamma^2 = 0,1$.

eine kleinere Oszillatorfrequenz, zusammengestellt. In diesem letzteren Falle ist die energetische Absenkung, gemessen in der Einheit der Oszillatorenergie, noch stärker als im vorhergehenden Fall. Das durch

die Stützkurven gegebene qualitative Bild wird hier also noch mehr deformiert, so daß dieses beispielsweise für eine Störungsrechnung keine gute Näherung mehr darstellen würde. Die in Fig. 4 bei a_1 vorhandene Wellung des zweiten Energiebandes ist hier trotz einer kleineren Kopplungskonstante bereits gänzlich verschwunden¹.

C. Wellenlänge 3. Ein Beispiel ist in Fig. 7 dargestellt. Die Parameter sind: Anziehung des ruhenden Gitters $\beta = 0$, Oszillatorenergie (in Einheiten $1/\eta$) $\alpha = 2$ (wie in den beiden ersten Beispielen der Wellenlänge 2), Kopplungskonstante $\gamma^2 = 0,5$. Das Schema der Energiekurven ist von dem der Wellenlänge 2 in manchem verschieden. So zeigt sich hier eine Aufspaltung auch zwischen Stützkurven gleicher Oszillatorenergie, die um $2\pi/3$ gegeneinander verschoben sind, im Gegensatz zur Wellenlänge 2. Es läßt sich nun ganz allgemein aus der Störungsrechnung entnehmen², daß bei geradzahlgiger Wellenlänge (in Einheiten des Gitterabstandes)

¹ Die hier gezeichneten „angeregten“ Kurven sind natürlich nicht so genau wie die des „Grundzustandes“. Der Vergleich der Ergebnisse, die mit verschiedener Zahl der Kästchen des Schemas von Fig. 1 gewonnen wurden, zeigt, daß bei einer Steigerung der Rechengenauigkeit mit einer weiteren Absenkung und Abflachung zu rechnen ist.

² Um diese Aufspaltungen zu erkennen, wurden die Störungsglieder höherer Ordnung untersucht, in denen der Nenner infolge der Entartung verschwindet. Ein typisches Glied ist von der Form

$$\frac{H n_1, \mu_1; n_2, \mu_2 \cdot H n_2, \mu_2; n_3, \mu_3 \dots H n_l, \mu_l; n_1, \mu_1}{(E_2 - E_1)(E_3 - E_1) \dots (E_l - E_1)}.$$

Die Indizes n_i beziehen sich dabei auf die Oszillatorzustände, die Indizes μ_i auf die Elektronenzustände. Wegen der Auswahlregeln (s. S. 411) sind jedoch nur ganz bestimmte Glieder der angegebenen Form von Null verschieden, so daß nicht zwischen allen Kurven Aufspaltungen auftreten. Wie sich zeigt, treten bei der Wellenlänge L zwischen zwei Stützkurven mit den Oszillatorquantenzahlen n und m , die längs der μ -Achse um $\frac{2\pi}{L} \cdot \lambda$ verschoben sind, dann Aufspaltungen auf, wenn

$$(m - n) \pm 2k \equiv \pm \lambda \bmod L$$

ist, worin k eine beliebige ganze Zahl bedeutet.

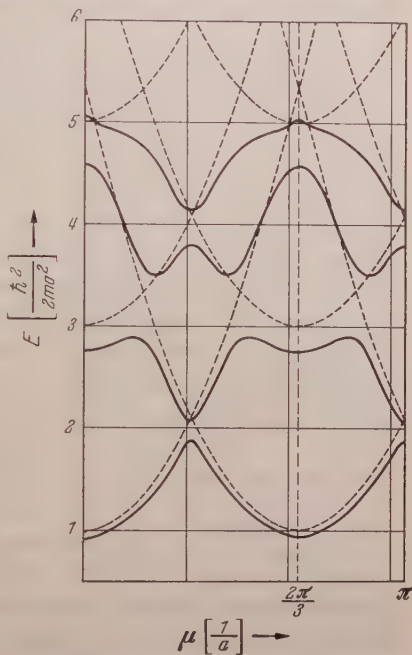


Fig. 7. Wellenlänge 3. $\beta = 0$; $\alpha = 2$. $\gamma^2 = 0,5$.

keine Aufspaltungen zwischen gleichartigen, um $2\pi/L$ verschobenen Stützkurven auftreten, jedoch solche Aufspaltungen bei ungerader Wellenlänge zu erwarten sind. Ähnliche Aussagen lassen sich natürlich auch über die Schnittpunkte von Stützkurven mit verschiedenen Oszillatorquantenzahlen machen². Diese besagen dann für die Wellenlänge 3, daß Aufspaltungen an allen Schnittpunkten zu erwarten sind. Wir können damit von vornherein das Schema auseinandersetzen, nach dem sich die Energiekurven eines solchen Systems wenigstens qualitativ aus den Stützkurven ergeben.

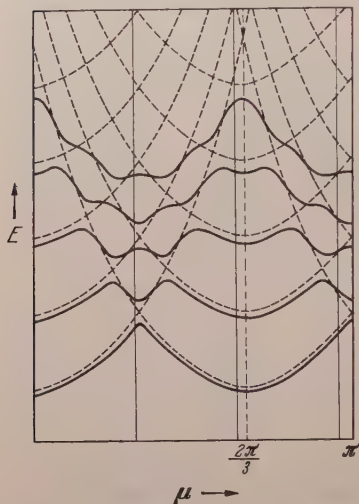


Fig. 8. Wellenlänge 3 (schematisch).

Wir betrachten dazu Fig. 8 und zeichnen alle Scharen von Stützparabeln ein, die um Vielfache von $2\pi/3$ gegeneinander verschoben sind. Nach eingeschalteter Wechselwirkung gehen wir dann von irgendeiner Stützkurve, etwa bei $\mu = 0$, aus bis zum Schnittpunkt mit der nächsten Stützkurve, dann auf dieser weiter und so fort. Es ergibt sich dann eindeutig das in Fig. 8 dargestellte Bild.

6. Die anschauliche Bedeutung der $E(\mu)$ -Kurven.

Wenn man die $E(\mu)$ -Kurven auf die E -Achse projiziert, so ergeben sich gewisse „erlaubte“ Energiebereiche, die den stationären Zuständen des Systems

entsprechen und durch „verbotene“ Zonen getrennt sind. Wir erhalten also auch hier eine „Bänderstruktur“, wie sie vom ruhenden Gitter her geläufig ist. In der Elektronentheorie pflegt man die Zustände dieser Bänder mit der Zahl der vorhandenen Elektronen aufzufüllen. Dieses Vorgehen ist allerdings bereits in der gewöhnlichen Elektronentheorie schon deshalb problematisch, weil eigentlich die Energiekurven nicht unabhängig von der tatsächlichen Besetzung mit Elektronen sind [11]. Diese Problematik kommt im vorliegenden Falle noch sehr viel stärker zum Ausdruck, da es sich nicht um die Energie eines Elektrons allein, sondern um die des Gesamtsystems Elektron und Oszillator handelt.

Wir wollen deshalb diese Bänderstruktur nicht in dem Sinne diskutieren, daß wir seine Besetzung mit Elektronen betrachten, sondern ein System mit nur einem Elektron ins Auge fassen, welches etwa unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes eine derartige Kurve durchläuft. Wir nehmen dazu als konkretes Beispiel etwa Fig. 4, Wellenlänge 2. Unser System befinde sich zunächst in dem durch $\mu = 0$

auf der unteren Kurve a gekennzeichneten Zustand. Hier ist das Elektron in Ruhe, der Oszillator befindet sich — bei der hier vorliegenden schwachen Kopplung — näherungsweise im Grundzustand. Unter dem Einfluß des Feldes verschiebt sich nun die Wellenfunktion des Gesamtsystems nach dem Beschleunigungsgesetz (3.6) zu höheren μ -Werten, die Geschwindigkeit des Elektrons und die Gesamtenergie nehmen zu. Bei noch größeren μ -Werten verringert sich die Steigung der Kurve wieder, d.h. das Elektron wird verzögert. Das Maximum entspricht dem Zustand, wo das Elektron zur Ruhe gekommen ist. Bei weiterem Anwachsen von μ erhält das Elektron schließlich eine Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung, der Oszillator befindet sich im ersten angeregten Niveau. Wenn wir von der unmittelbaren Umgebung der „Resonanzstelle“ absehen, können wir diesen Vorgang ganz anschaulich so beschreiben, daß das Elektron bis zu einer bestimmten Geschwindigkeit beschleunigt wird, daß es dann, wenn Impuls- und Energiesatz erfüllbar sind, einen Stoß macht und den Oszillator anhebt, während es selbst zurückgestreut wird. Unsere letztere Beschreibung entspricht in gewissem Sinne den Aussagen, die sich in erster Näherung in der zeitabhängigen Störungsrechnung ergeben. In dieser Näherung tritt jedoch, wie schon oben erwähnt, noch keineswegs die ganze Mannigfaltigkeit von „Resonanzstellen“ auf, die in unserer exakten Rechnung zum Vorschein kommt. Dementsprechend ist auch das Verhalten von Elektron und Oszillator nicht an allen diesen Stellen einer so einfachen Betrachtung zugänglich wie in dem eben diskutierten Fall der Kurve a von Fig. 4.

Wir müssen unsere einfache Betrachtung auch in dem Fall etwas modifizieren, wenn wir Energiekurven mit starker Kopplung zwischen Elektron und Oszillator, also etwa die Kurve c von Fig. 4 vor uns haben. In diesem Beispiel ist schon bei $\mu = 0$ das zweite Oszillatorniveau mit endlicher Anregungsstärke in dem Gesamtzustand enthalten. Seine Anregungsstärke wird mit wachsendem μ -Wert kontinuierlich größer, wobei sich die Resonanzstelle praktisch gar nicht mehr besonders bemerkbar macht. Anschaulich heißt das, daß das Elektron schon weit von der eigentlichen Resonanzstelle entfernt Streuungen erleidet, bei denen es Teile seiner vom Felde her aufgenommenen Energie an den Oszillator abgibt und demgemäß im Mittel weit weniger stark als ein völlig freies Elektron beschleunigt wird.

Den bisherigen Betrachtungen wurde das Beschleunigungsgesetz (3.6) zugrunde gelegt, das nur für hinreichend schwache Felder Gültigkeit beanspruchen kann. Für starke Felder müssen wir — dem Vorgange von HOUSTON [9] folgend — unseren Ansatz (3.5) für die Wellenfunktion im elektrischen Feld ergänzen, indem wir auch die angeregten Bänder mitberücksichtigen. Es ergibt sich dann die Aussage, daß bei starken Feldern das Elektron mit endlicher Wahrscheinlichkeit auch in die

angeregten Bänder übergeht. Wenn z.B. in der Nähe des Maximums das Elektron auf dem ansteigenden Ast des nächsthöheren Bandes übergeht, so heißt dies, daß es nach Überwindung eines Zustandes, in welchem es — in der Nähe der Resonanzstelle — stark mit dem Oszillator in Wechselwirkung steht, seine annähernd freie Bewegung nach vorn fortsetzt, ohne Energie an den Oszillator abgegeben zu haben.

7. Beziehungen zum Bändermodell des einzelnen Elektrons im ruhenden Gitter.

Die Verbindung zum üblichen Bändermodell stellen wir folgendermaßen her: Um zunächst, wie wir es dort brauchen, von der Energie eines Elektrons allein reden zu können, halten wir einen ganz bestimmten Anregungszustand des Gitters fest, d.h. wir bewegen uns, wenn wir μ variieren, längs einer ganz bestimmten Stützkurve. Von hier ausgehend liefert die Berücksichtigung einer Kopplung — bei kleiner Kopplungskonstante ganz im Sinne der Störungsrechnung — ein Zerfallen der Stützkurve in einzelne Kurvenstücke. In diesen Kurvenstücken haben wir geeignet zu wählende Ausschnitte aus unseren exakten Kurven vor uns. Wir können also sagen, daß das im ruhenden Gitter auftretende, ursprünglich einfache Energieband des Elektrons durch die Schwingung in eine Reihe von Energiebereichen aufgespalten wird¹. Durch die Hinzunahme entsprechender Kurvenstücke, die zu anderen Anregungszuständen des Gitters gehören, und geeignete Verschiebung lassen sich wieder unsere exakten Kurven mit ihrer Periodizitätseigenschaft gewinnen. Je länger die Wellenlänge der Gitterschwingung und je kleiner die zugehörige Oszillatorenergie ist, in desto mehr Teilbereiche wird das einzelne Energieband aufgespalten².

Auch der Begriff der strahlungslosen Übergänge läßt sich an Hand unseres Modells nunmehr quantenmechanisch präzisieren: Die Zustände $\psi_{i,\mu}$ des Gesamtsystems, die einerseits nach dem Index des „Bandes“ (im neuen Sinne), andererseits nach der Wellenzahl μ indiziert sind, bilden ein vollständiges Funktionensystem. Durch passende Linearkombination können wir daraus zu einem bestimmten Zeitpunkt einen Zustand aufbauen, den wir in Worten so beschreiben, daß der Oszillator sich in einem bestimmten Quantenzustand $\psi_{Os}(q)$ und das Elektron sich in einem bestimmten Zustand $\psi_{El}(x)$, der im ruhenden Gitter stationär ist, befinden, so daß also

$$\psi_{Os}(q) \psi_{El}(x) = \sum_{i,\mu} c_{i,\mu} \psi_{i,\mu}(x, q) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_i(\mu) t} \quad \text{für } t = 0$$

¹ Eine solche Aussage findet sich bereits in einer kurzen Notiz von DRELL [12].

² Unsere Rechnungen sind natürlich insofern etwas schematisiert, als sie den Fall sehr kurzer Wellenlänge und sehr großer Oszillatorenergie behandeln.

gilt. Für $t > 0$ beschreibt die rechte Seite das Verhalten von Elektron und Oszillator unter dem Einfluß der Kopplung. Entwickelt man dann die rechte Seite nach den Oszillatoreigenfunktionen und den Eigenfunktionen des Elektrons im ruhenden Gitter, so ergibt sich die Aussage, daß das Elektron im Laufe der Zeit Übergänge zwischen den Bändern (im alten Sinne) macht.

8. Vergleich mit der Störungsrechnung.

Im Hinblick auf die vielseitige Anwendungsmöglichkeit der Störungsrechnung ist es von Interesse, ihre Ergebnisse mit der vorliegenden Rechnung zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde die unterste Energiekurve unseres Systems mit der Wellenlänge 2 auch störungstheoretisch bestimmt. Bei schwacher Kopplung, wie sie etwa in den mit a_2 bezeichneten Kurven der Fig. 4, 5 und 6 vorliegen, ergeben sich mit der Störungsrechnung zwei Zweige¹, die sich der exakten Kurve in einer weiten Umgebung der Punkte $\mu = 0$ und $\mu = \pi$ sehr gut anschmiegen. Auch der Energiewert, der an der „Resonanzstelle“ mit den Methoden der „Störungsrechnung mit Entartung“ gefunden wird, liegt praktisch auf der exakten Kurve.

Zwei Fälle, die das *typische* Verhalten bei stärkerer Kopplung darstellen, sind in den Fig. 9 und 10 für zwei verschiedene Kopplungskonstanten wiedergegeben. Die von $\mu = 0$ ausgehenden Zweige liegen in beiden Fällen oberhalb der exakten Kurve, die Störungsrechnung liefert also eine zu kleine Energieabsenkung. Diese Aussage können wir als unbedingt gültig ansehen, da wir uns schon früher davon überzeugt haben, daß unsere „exakten“ Kurven auf Grund des Variationsprinzips sich bei Steigerung der Rechengenauigkeit noch weiter absenken würden. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den bei $\mu = \pi$ beginnenden Zweigen. Hier stellen wir eine zu große Energieerniedrigung fest, wobei wir allerdings die Sicherung dieser Aussage durch das Variationsprinzip nicht mehr beanspruchen können. Außerdem biegen diese Kurven in verhältnismäßig kleinem Abstand von $\mu = \pi$ stark nach unten um und stellen dort offensichtlich keine sinnvolle Näherung mehr dar. Es kann jedoch festgestellt werden, daß in der Nähe der Resonanzstelle sich die

¹ Die übliche Störungsrechnung berücksichtigt die Gittersymmetrie noch nicht und geht dementsprechend von einer einfachen Schar von nach oben gegeneinander verschobenen Energiekurven aus. Die Rechnung ergibt dann ein Zerreißen in verschiedene Zweige, die sich aber immer noch an die Ausgangskurve anschmiegen. Von unseren allgemeinen Betrachtungen her wissen wir, daß wir die Energiekurven auch um Vielfache von π verschieben dürfen. Um die Ergebnisse der Störungsrechnung mit denen der exakten Rechnung vergleichbar zu machen, müssen wir uns in der graphischen Darstellung die aus dem ersten Anregungszustand des Oszillators hervorgehende Kurve der Störungsrechnung um π nach rechts verschoben denken.

Methode der „Störungsrechnung mit Entartung“ als eine brauchbare Näherung erweist. Ihr Ergebnis ist durch einen Kreis in den Fig. 9 und 10 dargestellt und liegt dicht bei der „exakten“ Kurve.

In früheren Arbeiten, die sich mit ähnlichen Problemen beschäftigen, insbesondere in denen von FRÖHLICH [1], ist allerdings von dieser letzteren Methode kein Gebrauch gemacht worden. FRÖHLICH untersuchte dort mit der üblichen Störungsrechnung zweiter Ordnung den *stationären* Zustand des Gesamtsystems, das aus Elektronen und Oszillatoren besteht. Als nullte Näherung benutzt er die Wellenfunktion des Systems

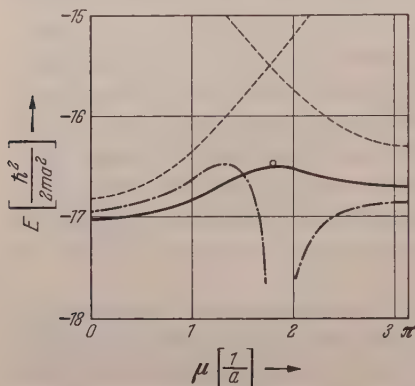


Fig. 9.

Fig. 9. $\beta = -8$; $\alpha = 0,5$. $\gamma^2 = 0,03$.
 - - - - - Störungsrechnung 2. Ordnung.

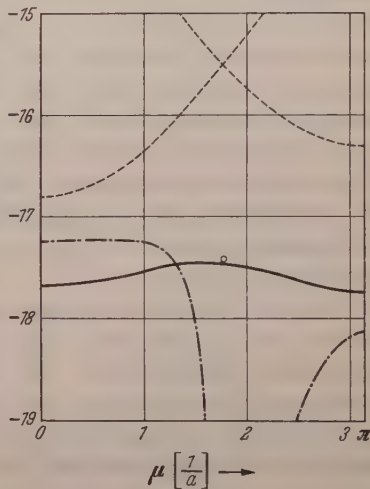


Fig. 10.

Fig. 10. $\beta = -8$; $\alpha = 0,5$. $\gamma^2 = 0,1$.
 - - - - - Störungsrechnung 2. Ordnung.

ohne Kopplung, in dem sich die Oszillatoren im Grundzustand befinden und untersucht die jeweilige Elektronenverteilung im Impulsraum, die die Energie zum Minimum macht, als Funktion der Kopplungskonstanten zwischen Elektronen und Oszillatoren. Während ohne Kopplung der energetisch tiefste Zustand dann vorliegt, wenn sich alle Elektronen innerhalb der FERMI-Kugel befinden, erweist sich bei genügend starker Kopplung eine *solche* Elektronenkonfiguration im Impulsraum als energetisch günstiger, bei der eine „Schale“ außerhalb der FERMI-Kugel besetzt wird. Dieser Zustand wird von FRÖHLICH dann mit dem „Grundzustand der Supraleitung“ identifiziert. Wenn wir versuchen, den FRÖHLICHschen Gedanken sinngemäß auf das vorliegende System zu übertragen, so würde es bedeuten, daß wir nach einer so starken Kopplung zu suchen hätten, daß die Energie des Gesamtsystems für einen Wert $\mu \neq 0$ tiefer liegt als für $\mu = 0$. Fig. 10 zeigt, daß bei genügend starker Kopplung diese Forderung für wachsende μ zunehmend stärker erfüllt

ist¹. Außerdem ersieht man, daß in diesem Fall ein energetisch tieferer Zustand sich auch schon für $\mu \rightarrow 0$ ($\mu \rightarrow \pi$!) dann ergibt, wenn man den ersten angeregten Oszillatorzustand als Ausgangszustand für die Störungsrechnung wählt. Beide Erscheinungen können als Illustration der Tatsache angesprochen werden, daß — wie in diesem Zusammenhang auch schon mehrfach bemerkt wurde [13], [14] — die Störungsrechnung bei so starker Kopplung divergiert.

Das Störungsverfahren ist also sicher nicht zur Auffindung solcher „Supraleitungszustände“ geeignet. Man kann daran denken, ob sich im Rahmen unserer Betrachtungen ein Hinweis für das Auftreten stabiler oder auch metastabiler Zustände ergibt, die eine von Null verschiedene Quantenzahl μ besitzen. Solche Zustände treten tatsächlich in den „angeregten“ Kurven etwa von Fig. 4 auf. Von diesen Zuständen können wir jedoch wegen der Beziehung (3.3): $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mu}$ sofort feststellen, daß dort, eben wegen $\frac{\partial E}{\partial \mu} = 0$, die Elektronengeschwindigkeit, also auch der Strom verschwindet. *Auch unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit Oszillatoren gibt es also im Einelektronenmodell keine stabilen oder metastabilen Zustände, die mit einem Strom verbunden sind*².

Diese Aussage ist in dieser Form kein Einwand gegen die Untersuchungen von FRÖHLICH, weil für stromtragende Supraleitungszustände erst die durch die Gitterschwingung vermittelte Wechselwirkung zwischen den Elektronen entscheidend sein soll. Die Art, wie dann dort der Strom berechnet wird, läßt sich aber wieder auch im Einteilchenmodell erläutern: Für den Strom wird auch bei eingeschalteter Wechselwirkung der Wert genommen, den das ungekoppelte Elektron hat, das sich in dem durch die gleiche Wellenzahl μ gekennzeichneten Zustand befindet. Gerade das Beispiel der metastabilen Zustände zeigt, daß dieses Vorgehen nicht gerechtfertigt ist, und stellt damit eine Illustration eines entsprechenden Einwandes von SCHAFFROTH [15] dar.

Herrn Prof. Dr. H. VOLZ danke ich herzlich für die wertvolle Unterstützung bei der Abfassung der Arbeit. Ferner möchte ich Frl. Dipl.-Phys. E. BOSCH meinen Dank für die Mithilfe bei den numerischen Rechnungen sowie für mehrere interessante Diskussionsbemerkungen sagen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln zur Anschaffung einer Rechenmaschine.

¹ Die Kopplungskonstante γ stimmt bis auf einen Faktor der Größenordnung Eins überein mit der, die sich aus der FRÖHLICHschen Supraleitungsbedingung bei Übertragung ins Eindimensionale ergibt.

² Wegen der Allgemeingültigkeit von (3.3) ist diese Aussage nicht an unseren speziellen Wechselwirkungsansatz (2.1) gebunden.

Literatur.

- [1] FRÖHLICH, H.: Phys. Rev. **79**, 845 (1950). — Proc. Phys. Soc. Lond. A **63**, 778 (1950); **64**, 129 (1951). — [2] BARDEEN, J.: Rev. Mod. Phys. **23**, 261 (1951). Dort weitere Literaturangaben. — [3] KRONIG, R. DE L., and W. G. PENNEY: Proc. Roy. Soc. Lond. **130**, 499 (1931). — [4] BRILLOUIN, L.: J. Phys. Radium **1**, 377 (1930). — [5] MORSE, P. M.: Phys. Rev. **35**, 1310 (1930). — [6] SLATER, J. C.: Phys. Rev. **87**, 807 (1952). — [7] GROSS, E. P.: Phys. Rev. **84**, 818 (1951). — [8] JONES, A., and C. ZENER: Proc. Roy. Soc. Lond. **144**, 101 (1934). — [9] HOUSTON, W. V.: Phys. Rev. **57**, 184 (1940). — [10] SAXON, D. S., u. R. A. HUTNER: Philips Res. Rep. **4**, 81 (1949). — [11] VOLZ, H., u. H. HAKEN: Z. phys. Chem. **198**, 61 (1951). — [12] DRELL, S. D.: Phys. Rev. **83**, 838 (1951). — [13] WENTZEL, G.: Phys. Rev. **83**, 168 (1951). — [14] KOHN, W. and VACHASPATI: Phys. Rev. **83**, 462 (1951). — [15] SCHAFROTH, M. R.: Helv. phys. Acta **24**, 645 (1951).

Erlangen, Institut für Theoretische Physik.

Die Struktur des Größenbereiches von klassischer Mechanik und Quantenmechanik*.

Von

GOTTFRIED FALK.

(Eingegangen am 25. Januar 1953.)

Mit Hilfe einer axiomatischen Verschärfung des BOHRschen Korrespondenzprinzips wird gezeigt, daß sich die Struktur des Größenbereiches der nichtrelativistischen Quantenmechanik — einschließlich der nichtrelativistischen Spintheorie — aus der des klassisch-mechanischen Größenbereiches durch Abänderung eines Axioms gewinnen läßt. Die Anwendung der Methode auf die Relativitätsmechanik liefert eine relativistische Quantenmechanik, die ihrerseits einen Hinweis auf eine Elementarteilchentheorie enthält. Schließlich läßt sich die Methode auch auf die relativistische Spintheorie ausdehnen.

Sieht man bei der Bildung neuer physikalischer Theorien das BOHRsche Korrespondenzprinzip als verbindlich an, so erhebt sich gleich zu Anfang das Problem, diesem Prinzip eine Form zu geben, die es *konstruktiv* zu verwenden gestattet. Dies erfolgt hier durch Axiomatisierung, wobei folgender Grundgedanke leitend ist: Die mathematische Struktur einer physikalischen Theorie ist durch ein Axiomensystem beschreibbar, verwandte Theorien können daraus durch (konsistente) Abänderung einzelner Axiome konstruiert werden. Die so erklärte Verwandtschaft von Theorien stellt eine Verschärfung des BOHRschen Korrespondenzprinzips dar, deren Brauchbarkeit an dem Verhältnis von klassischer Mechanik und Quantenmechanik demonstriert wird.

In mathematisch-technischer Hinsicht besteht die axiomatische Beschreibung des Größenbereiches der Mechanik in der Hervorkehrung ihres algebraischen Inhaltes. Als wesentlich erweist sich dabei die Erkenntnis, daß sich nicht nur die Bewegungsgleichungen der Mechanik, sondern auch ihre Integrationstheorie durch Hilfsmittel beschreiben lassen, die es erlauben, den Inhalt der Theorie algebraisch zu fassen, und dies gestattet ihre Übertragung in nicht-kommutative Bereiche. Infolgedessen wird in der Arbeit vorwiegend mit Begriffen der modernen Algebra operiert. Trotzdem wurde versucht, die eigentlichen algebraischen Ausführungen auf wenige (möglichst in sich geschlossene) Abschnitte zusammenzudrängen, um die übrigen Teile nicht allzusehr mit einer etwas ungewohnten Terminologie zu belasten. Überdies ist die Darstellung in einer möglichst knappen Form gehalten, um vor allem eine dauernd kontrollierende Übersicht über das gesamte Gebiet zu

* Marburger Habilitationsschrift.

vermitteln und um die Einheitlichkeit der Methode durchsichtig werden zu lassen. So sind an manchen Stellen zugunsten eines durchgehenden Gedankenganges mathematische Beweise fortgelassen und in einen Anhang verwiesen worden.

In §1 wird eine knappe und meist referierende Darstellung der Behandlung abgeschlossener mechanischer Systeme und ihrer Axiomatik gegeben, die abgesehen von gewissen Vervollständigungen und Änderungen in der Darstellungsform, im wesentlichen in einigen früheren Arbeiten¹ entwickelt wurde. §2 enthält die Erweiterung der Theorie auf nichtabgeschlossene Systeme. Der Einbau des Spins in die Theorie erfolgt in §3, wobei ebenfalls wieder das naive klassische Bild dieses Phänomens axiomatisch beschrieben und dann der Übergang zu nicht-kommutativen Bereichen vollzogen wird. In §4 wird die Relativitätsmechanik, ebenfalls als kurzes Referat früherer Untersuchungen², behandelt und ihr quantentheoretisches Analogon angegeben, das zwangsläufig einen Hinweis auf eine Elementarteilchentheorie liefert. §5 schließlich enthält die relativistische Spintheorie.

Um den Gültigkeitsumfang der Aussagen der hier entwickelten Theorie zu umreißen, sei noch folgendes erwähnt: Die Möglichkeit, einen Größenbereich als *Mechanik* anzusprechen, wird hier durch *innere, formale Eigenschaften* der Größen dieses Bereiches gekennzeichnet. Infolgedessen beziehen sich alle Aussagen zunächst nur auf die formale Struktur des Größenbereiches einer Theorie, in Anwendung auf die Quantenmechanik also auf die Struktur der quantenmechanischen Operatoren und ihrer Relationen untereinander. Die Zustandfunktionen bleiben außerhalb der Betrachtungen; für sie wären zusätzliche Restriktionen erforderlich, die sich z. B. in der Existenz einer hermiteschen Metrik äußern können. Infolgedessen kommt auch die wahrheitstheoretische Interpretation der Quantenmechanik nicht zur Sprache. Dieser Mangel wird jedoch gemildert, wenn man bedenkt, daß solche zusätzlichen Bedingungen *keine Strukturänderungen* des Operatorenbereiches mit sich bringen können.

§ 1. Unrelativistische Mechanik abgeschlossener Systeme.

1. Die klassische Mechanik findet ihre geschlossenste Formulierung in der HAMILTONSchen Theorie, deren Basis die kanonischen Gleichungen

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (1.1)$$

¹ FALK, G.: Z. Physik **130**, 51 (1951) (I); **131**, 470 (1952) (II). — Math. Ann. **123**, 379 (1951) (III). Diese Arbeiten werden durch Angabe der römischen Ziffern zitiert.

² FALK, G.: Z. Physik **132**, 44 (1952) mit (IV) bezeichnet.

sind. In ihnen bedeuten die Variablen x_i und p_i die kanonischen Koordinaten und Impulse, der Parameter t die Zeit und die Funktion $H = H(x_i, p_i)$ die das mechanische System charakterisierende Energiefunktion. Mit diesen Gleichungen verbunden ist eine partielle Differentialgleichung 1. Ordnung, die HAMILTON-JACOBISCHE Gleichung

$$H\left(x_i, \frac{\partial S}{\partial x_i}\right) = E,$$

von der ein vollständiges Integral in bekannter Weise zur Integration von (1.1) ausgenutzt werden kann. Hier soll diese Theorie, ohne Änderung ihres Inhaltes in eine den verfolgten Zwecken angepaßte Form gebracht, kurz skizziert werden.

Aus (1.1) folgt für eine beliebige Funktion $F(x_i, p_i)$

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial x_i} - \frac{\partial H}{\partial x_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right\} = [H, F]_{x,p}.$$

Den hierbei auftretenden Klammerausdruck, gebildet für zwei beliebige Funktionen $f(x_i, p_i)$, $g(x_i, p_i)$

$$[f, g]_{x,p} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial x_i} - \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} \right\} \quad (1.2)$$

nennt man bekanntlich POISSON-Klammer (abgekürzt PK). Sind $a_r = a_r(x_i, p_i)$ ($r = 1, 2, \dots, 2n$) $2n$ umkehrbare Funktionen der x_i , p_i und bezeichnen F , G die Funktionen $F(a_r) = f(x_i(a_r), p_i(a_r))$ und $G(a_r) = g(x_i(a_r), p_i(a_r))$, so gilt nach (1.2)

$$[f, g]_{x,p} = \sum_{r,s} \frac{\partial F}{\partial a_r} \frac{\partial G}{\partial a_s} [a_r, a_s]_{x,p} = \sum_{r < s} \left\{ \frac{\partial F}{\partial a_r} \frac{\partial G}{\partial a_s} - \frac{\partial F}{\partial a_s} \frac{\partial G}{\partial a_r} \right\} [a_r, a_s]_{x,p}. \quad (1.3)$$

Wir betrachten nun solche umkehrbare Transformationen

$$X_k = X_k(x_i, p_i), \quad P_k = P_k(x_i, p_i) \quad (k = 1, \dots, n),$$

welche Gleichungen von der Art (1.1) in Gleichungen derselben Gestalt überführen:

$$\frac{dX_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_k}, \quad \frac{dP_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial X_k} \quad (k = 1, \dots, n) \quad (1.4)$$

mit

$$H(X_k, P_k) = H(x_i(X_k, P_k), p_i(X_k, P_k))$$

für beliebige Wahl der Funktion $H(x_i, p_i)$. Derartige Transformationen heißen *kanonisch*. Aus (1.4) folgt für eine Funktion $F(X_k, P_k)$

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{\partial H}{\partial P_k} \frac{\partial F}{\partial X_k} - \frac{\partial H}{\partial X_k} \frac{\partial F}{\partial P_k} \right\} = [H, F]_{X,P}.$$

Ist $F(X_k, P_k) = F(x_i(X_k, P_k), p_i(X_k, P_k))$, so muß also gelten

$$[H, F]_{x, p} = [H, F]_{X, P},$$

und dies nach Voraussetzung für beliebige Wahl der Funktionen H und F . Aus (1.3) folgt aber mit $a_k = P_k$, $a_{n+k} = X_k$ ($k = 1, \dots, n$)

$$\begin{aligned} [f, g]_{x, p} = & \sum_{i > k} \left\{ \frac{\partial F}{\partial X_i} \frac{\partial G}{\partial X_k} - \frac{\partial F}{\partial X_k} \frac{\partial G}{\partial X_i} \right\} [X_i, X_k]_{x, p} + \\ & + \sum_{i < k} \left\{ \frac{\partial F}{\partial P_i} \frac{\partial G}{\partial P_k} - \frac{\partial F}{\partial P_k} \frac{\partial G}{\partial P_i} \right\} [P_i, P_k]_{x, p} + \\ & + \sum_{i \leq k} \left\{ \frac{\partial F}{\partial P_i} \frac{\partial G}{\partial X_k} - \frac{\partial F}{\partial X_k} \frac{\partial G}{\partial P_i} \right\} [P_i, X_k]_{x, p}. \end{aligned}$$

Dies ist für beliebige f, g dann, und nur dann, gleich

$$[F, G]_{X, P} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial F}{\partial P_i} \frac{\partial G}{\partial X_i} - \frac{\partial F}{\partial X_i} \frac{\partial G}{\partial P_i} \right\},$$

wenn

$$[X_i, X_k]_{x, p} = [P_i, P_k]_{x, p} = 0, \quad [P_i, X_k]_{x, p} = \delta_{ik}. \quad (1.5)$$

Diese Bedingungen sind notwendig und hinreichend dafür, daß die betrachteten Transformationen kanonisch sind.

Die kanonischen Transformationen werden nun zur Integration von (1.1) ausgenutzt. Bezeichnen wir zwei Funktionen f, g , für die — von nun ab lassen wir die Indizes x, p an den PK fort —

$$[f, g] = 0,$$

als zueinander *involutorisch*, so gilt der Satz: Zu n untereinander involutorischen Funktionen F_1, \dots, F_n gibt es stets n ebenfalls untereinander involutorische Funktionen G_1, \dots, G_n , so daß $F_1, \dots, F_n, G_1, \dots, G_n$ ein kanonisches Variablensystem bilden, d.h. den Bedingungen (1.5) genügen. Nun werden n zueinander involutorische Funktionen aus der Gleichung

$$[H, F] = 0$$

bestimmt, deren Lösungen allgemein als Integrale der Bewegung des durch H gekennzeichneten mechanischen Systems bezeichnet werden. Es gibt immer n untereinander involutorische Integrale der Bewegung F_1, \dots, F_n . H selbst ist dann als Funktion dieser darstellbar $H(x_i, p_i) = H(F_1, \dots, F_n)$. Werden nun diese n involutorischen Integrale F_1, \dots, F_n nach obigem Satz durch n involutorische Funktionen G_1, \dots, G_n zu einem kanonischen Variablensystem ergänzt, so gehen die Gln. (1.1) über in

$$\frac{dF_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial F_k} = 0, \quad \frac{dG_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial F_k},$$

welche die Lösungen

$$F_k = f_k, \quad G_k = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial F_k} \right\rangle \cdot t + g_k$$

besitzen. Die f_k und g_k sind Zahlwerte, das Symbol $\langle \partial H / \partial F_k \rangle$ bedeutet, daß in der Funktion $\partial H / \partial F_k$ alle F_k durch die Zahlen f_k zu ersetzen sind. Aus diesen Gleichungen sind die $x_i = x_i(t)$ und $p_i = p_i(t)$ durch Elimination zu bestimmen.

Die hier auseinandergesetzte Form der HAMILTON-JACOBI-Theorie ist mit der eingangs erwähnten äquivalent [vgl. (II)]; die Bestimmung eines vollständigen Integrals der HAMILTON-JACOBIschen Gleichung ist dem Aufsuchen eines kanonischen Variablensystems, von dem die eine Hälfte involutorische Integrale der Bewegung sind, gleichwertig.

2. Eine axiomatische Beschreibung der Struktur der Mechanik läßt sich nun leicht angeben [vgl. (I)]. Wir bilden den von den reellen Zahlen und den Größen x_i, p_i ($i = 1, \dots, n$) erzeugten kommutativen Ring \mathfrak{F}_K formaler Potenzreihen. In \mathfrak{F}_K wird eine Operation „Klammerbildung“ definiert, die je zwei Elementen ein anderes Element aus \mathfrak{F}_K zuordnet, mit den Eigenschaften

$$\left. \begin{aligned} [f, g] &= -[g, f], & [f, g_1 + g_2] &= [f, g_1] + [f, g_2], & [f, \alpha g] &= \alpha [f, g] \\ [f, g_1 \cdot g_2] &= [f, g_1] g_2 + g_1 [f, g_2] \end{aligned} \right\} \quad (\text{I})$$

$$[x_i, x_k] = 0, \quad [p_i, p_k] = 0, \quad [p_i, x_k] = \delta_{ik} \quad (i, k = 1, \dots, n). \quad (\text{II})$$

Dabei repräsentieren f, g die Elemente aus \mathfrak{F}_K und α die reellen Zahlen. Durch diese Axiome ist die Klammerbildung eindeutig festgelegt. Es läßt sich leicht zeigen, daß dieser Prozeß der Klammerbildung in \mathfrak{F}_K identisch ist mit der PK

$$[f, g] = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial x_i} - \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} \right\},$$

wobei die auftretenden partiellen Differentialoperationen die aus der Analysis gewohnten Eigenschaften haben.

Jede Auswahl von $2n$ Elementen X_k, P_k ($k = 1, \dots, n$) aus \mathfrak{F}_K , welche ebenfalls den Relationen (II) genügen, heißt eine *kanonische Basis*.

In diesem Ring \mathfrak{F}_K mit Klammerbildung wird das Grundgesetz der Mechanik formuliert: Jedes spezielle mechanische System wird durch ein Element H aus \mathfrak{F}_K , seine HAMILTON-Funktion, gekennzeichnet. Die von einem Parameter t (Zeit) abhängigen Elemente $x_i(t), p_i(t)$ (aus \mathfrak{F}_K) beschreiben die Entwicklung des Systems aus dem „Anfangszustand“ $x_i(0) = x_i, p_i(0) = p_i$ nach dem Gesetz

$$x_i(t) = e^{t[H, \dots]} x_i, \quad p_i(t) = e^{t[H, \dots]} p_i, \quad (\text{III})$$

wobei die Operation $e^{t[H, \dots]}$, angewandt auf ein beliebiges Element f aus \mathfrak{F}_K , definiert ist durch

$$e^{t[H, \dots]} f = f + \frac{t}{1!} [H, f] + \frac{t^2}{2!} [H, [H, f]] + \dots \quad (1.6)$$

Für festgehaltenes t definiert die Operation (III) eine Transformation in \mathfrak{F}_K , welche dem Element x_i das Element $x_i(t)$ zuordnet usw. Diese Transformation hat folgende einfache Eigenschaften: 1. Es existiert eine inverse Transformation $e^{-t[H, \dots]}$. 2. Sie ist linear. 3. Sie führt kanonische Basen in kanonische Basen über. 4. Die Transformation eines Produktes ist gleich dem Produkt der transformierten Faktoren:

$$e^{t[H, \dots]} (f \cdot g) = (e^{t[H, \dots]} f) \cdot (e^{t[H, \dots]} g).$$

Die Operation $e^{t[H, \dots]}$ stellt also einen *Automorphismus* von \mathfrak{F}_K dar. Dasselbe gilt für jede Operation $e^{t[R, \dots]}$, wobei R ein beliebiges Element aus \mathfrak{F}_K ist. Diese Automorphismen erzeugen eine Gruppe von (automorphen) kanonischen Transformationen, die sog. „engere kanonische Gruppe“¹. Das Axiom (III) besagt also, daß die Bewegung eines mechanischen Systems durch eine eingliedrige Automorphismenschar von \mathfrak{F}_K dargestellt wird. Allgemein gilt auch für jedes Element $f(x_i, p_i)$ aus \mathfrak{F}_K

$$f(t) = f(x_i(t), p_i(t)) = e^{t[H, \dots]} f$$

und schließlich noch

$$e^{t[H, \dots]} [f, g] = [e^{t[H, \dots]} f, e^{t[H, \dots]} g].$$

Damit sind die wesentlichen algebraischen Eigenschaften der HAMILTONSchen Theorie in abstrakter Weise gefaßt, so daß ein Übergang zu nicht-kommutativen Ringen ermöglicht wird.

Um den Elementen des abstrakten Ringes \mathfrak{F}_K Zahlwerte beizulegen, wäre der nächstliegende Weg wohl der, den (jetzt natürlich einer Konvergenzbedingung zu unterwerfenden) Potenzreihen aus \mathfrak{F}_K die durch sie repräsentierten analytischen Funktionen zuzuordnen. Wir wollen jedoch einen mit dieser Methode der „Bewertung“ von \mathfrak{F}_K inhaltlich zwar voll äquivalenten, formal aber verschiedenen Weg einschlagen, indem wir die HAMILTON-JACOBI-Theorie als eine Bewertung des Ringes \mathfrak{F}_K auffassen. Die Anweisungen dazu entnehmen wir direkt aus Abschnitt 1 und geben ihnen, indem wir wieder zwei Elemente aus \mathfrak{F}_K , deren Klammerbildung gleich Null ist, zueinander involutorisch nennen und ebenfalls den Begriff eines „Integrals der Bewegung“ übertragen, folgende Form:

¹ Wie man sieht, lassen sich die obigen Automorphismen auch als *kanonische Transformationen mit infinitesimalen Erzeugenden* kennzeichnen.

1. Man bestimme n untereinander involutorische Integrale der Bewegung F_1, \dots, F_n des durch H gekennzeichneten mechanischen Systems¹.

2. Man setze

$$F_k = f_k \quad (k = 1, \dots, n), \quad (1.7)$$

wobei die f_k Zahlen sind.

3. Man suche n untereinander involutorische Elemente G_1, \dots, G_n aus \mathfrak{F}_K , welche mit F_1, \dots, F_n zusammen eine kanonische Basis bilden.

4. Man setze

$$G_k = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial F} \right\rangle \cdot t + g_k, \quad (k = 1, \dots, n)$$

wobei g_k und $\langle \partial H / \partial F \rangle$ wieder die oben beschriebene Bedeutung haben.

Den Größen $x_i(t)$, $p_i(t)$ werden dann durch die Prozesse 1. bis 4. Zahlenwerte zugeordnet, welche Funktionen von f_k , g_k und t sind.

Die Elemente aus \mathfrak{F}_K repräsentieren physikalische Größen. Die Bewertung von \mathfrak{F}_K besteht also darin, den physikalischen Größen Zahlenwerte zuzuordnen. Die HAMILTON-JACOBI-Theorie besagt in diesem Zusammenhang, daß diese Vergabe von Zahlenwerten an die Elemente von \mathfrak{F}_K in einer bestimmten Reihenfolge erfolgen soll, in welcher gewisse Integrale der Bewegung an erster Stelle stehen.

3. Der HEISENBERG-Ring ist neben dem kommutativen im wesentlichen der einzige Ring, in dem eine Klammerbildung mit den Eigenschaften (I) und (II) erklärbar ist. Die Frage nach Ringen mit PK suchen wir vom *freien* Polynomring \mathfrak{F} mit den nicht-kommutativen Erzeugenden x_i, p_i ($i = 1, \dots, n$) über dem Körper K der reellen Zahlen aus zu beantworten. Der Ring \mathfrak{F} besitzt keine Relationen. Es läßt sich zeigen, daß in ihm keine Klammerbildung existiert, welche *alle* Axiome (I), (II) erfüllt, wohl aber ist dies in geeigneten homomorphen Abbildungen dieses Ringes der Fall. Es gilt also, derartige Homomorphismen bzw. die sie vermittelnden (zweiseitigen) Ideale in \mathfrak{F} aufzufinden. Wie man zeigen kann², ist es notwendig, daß diese Ideale mindestens die Elemente

$$(x_i, x_l), (p_i, p_l), (p_i, x_l) \quad (i \neq l), \quad (p_i, x_i) - (p_l, x_l), \quad (i, l = 1, \dots, n) \quad (1.8)$$

enthalten. Dabei ist die abkürzende Schreibweise

$$(f, g) = fg - gf$$

¹ Die Existenz von genau n involutorischen Integralen der Bewegung F_1, \dots, F_n kann in \mathfrak{F}_K natürlich nicht mehr unter allen Umständen behauptet werden. Dasselbe gilt für G_1, \dots, G_n . Die folgenden Formulierungen sind stets unter entsprechenden Einschränkungen zu verstehen.

² Für diese, sowie die im folgenden unbewiesenen Behauptungen vgl. (III). Der Beweisgang wird überdies bei einem analogen Problem in § 3,3 demonstriert.

gebraucht. Das kleinste derartige Ideal \mathfrak{N}_H wird also von den Elementen (1.8) erzeugt. Der durch \mathfrak{N}_H vermittelte Homomorphismus von \mathfrak{F} definiert einen Restklassenring $\mathfrak{F}_H = \mathfrak{F}/\mathfrak{N}_H$, welchen wir den allgemeinen HEISENBERG-Ring nennen. Bezeichnen wir mit k_i den Repräsentanten des Elementes (p_i, x_i) , so gilt in \mathfrak{F}_H $k_1 = k_2 = \dots = k_n = k$. \mathfrak{F}_H hat also nach (1.8) die definierenden Relationen

$$(x_i, x_l) = 0, \quad (p_i, p_l) = 0, \quad (p_i, x_l) = k \delta_{il} \quad (i, l = 1, \dots, n). \quad (1.9)$$

Das Element k ist mit allen Elementen von \mathfrak{F}_H vertauschbar. In \mathfrak{F}_H ist die Klammerbildung eindeutig erklärbar, und es gilt für zwei beliebige Elemente f, g aus \mathfrak{F}_H

$$k[f, g] = (f, g). \quad (1.10)$$

Von Interesse sind nun weiter solche homomorphe Abbildungen von \mathfrak{F}_H , bei denen wieder die Eigenschaften (I), (II) der Klammerbildung erhalten bleiben, bzw. die solche Homomorphismen vermittelnden Ideale, welche wir als PK-Ideale bezeichnen wollen. Die Frage danach beantwortet der

Satz: Jedes PK-Ideal in \mathfrak{F}_H wird von einem Polynom in k mit reellen Koeffizienten erzeugt (Beweis Anhang 1).

Damit ist die Struktur aller Ringe mit PK aufgeklärt. Fragen wir nach „einfachen“ Ringen dieser Art, d.h. nach Ringen, die kein PK-Ideal mehr enthalten, so gibt es nur die Möglichkeit, daß k eine reelle oder komplexe Zahl ist.

Der allgemeine HEISENBERG-Ring hat jedoch eine Eigenschaft, welche den zuletzt genannten einfachen Bildern nur in den Fällen zukommt, in denen k rein imaginär oder Null ist. Diese Eigenschaft ist die Existenz eines Antiautomorphismus, welcher

1. die Elemente des Körpers K der reellen Zahlen festhält,
2. jedem Element f ein Element f^+ zuordnet¹, wobei

$$(f + g)^+ = f^+ g^+$$

$$(fg)^+ = g^+ \cdot f^+$$

$$x_i^+ = x_i, \quad p_i^+ = p_i \quad (i = 1, \dots, n).$$

Der Polynomunterring $K[k]$ von \mathfrak{F}_H erfährt dabei einen Automorphismus, welcher alle Elemente von K festläßt und k in $-k$ überführt. Betrachten wir nun die obigen einfachen homomorphen Bilder von \mathfrak{F}_H , so ist klar, daß bei der Abbildung von $K[k]$ auf K selbst der genannte Automorphismus erfordert, daß k auf Null abgebildet wird, während im anderen Fall (in dem $K[k]$ auf den Körper der komplexen Zahlen abgebildet wird) k in eine rein imaginäre Zahl übergehen muß. Der

¹ Elemente, die bei diesem Antiautomorphismus fest bleiben ($f^+ = f$), können als „formal hermitesch“ bezeichnet werden.

zweite Fall liefert den (eigentlichen) HEISENBERG-Ring, in ihm ist k eine rein imaginäre Zahl. Er ist einfach in dem Sinn, daß er keine echtes (zweiseitiges) Ideal enthält¹.

4. Die Quantenmechanik ist nun im Sinne des Abschnitts 2 als Mechanik im HEISENBERG-Ring beschreibbar. Wir erweitern dazu den HEISENBERG-Polynomring durch Hinzunahme von Potenzreihen, deren Glieder eine fest vorgegebene Faktorenfolge (etwa $x_1^{\epsilon_1} x_2^{\epsilon_2} \dots x_n^{\epsilon_n} p_n^{\eta_1} \dots p_n^{\eta_n}$ bzw. die damit äquivalente $x_1^{\epsilon_1} p_1^{\eta_1} \dots x_n^{\epsilon_n} p_n^{\eta_n}$) besitzen. Den so erweiterten Ring wollen wir von nun ab als HEISENBERG-Ring \mathfrak{H}_H bezeichnen. In \mathfrak{H}_H wird das Bewegungsgesetz eines durch ein Element H , die HAMILTON-Funktion, gekennzeichneten mechanischen Systems durch die Axiome (III) definiert. Mit (1.10) kann (III) nun geschrieben werden

$$x_i(t) = e^{\frac{t}{k}H} x_i e^{-\frac{t}{k}H}, \quad p_i(t) = e^{\frac{t}{k}H} p_i e^{-\frac{t}{k}H}, \quad (\text{IIIa})$$

wobei $e^{\frac{t}{k}H}$ durch

$$e^{\frac{t}{k}H} = 1 + \frac{1}{1!} \left(\frac{t}{k} \right) H + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{k} \right)^2 H^2 + \dots$$

definiert ist. Für ein beliebiges Element $F = F(x_i, p_i)$ aus \mathfrak{H}_H gilt

$$F(t) = F(x_i(t), p_i(t)) = e^{\frac{t}{k}H} F e^{-\frac{t}{k}H}.$$

Die engere kanonische Gruppe wird nun von den Transformationen

$$X_i = U x_i U^{-1}, \quad P_i = U p_i \cdot U^{-1}, \quad U = e^{\frac{1}{k}R}$$

erzeugt, wobei R ein beliebiges Element aus \mathfrak{H}_H ist. Die die Bewegungen eines mechanischen Systems darstellenden Automorphismen sind also innere Automorphismen von \mathfrak{H}_H .

Das Eigenwertproblem der Quantenmechanik läßt sich nun in Analogie zu den Forderungen 1. und 2. der HAMILTON-JACOBI-Theorie in Abschnitt 2, wobei der Begriff „involutorisch“ in \mathfrak{H}_H gleichbedeutend ist mit „vertauschbar“, folgendermaßen formulieren:

1a) Man bestimme n untereinander vertauschbare Integrale der Bewegung F_1, \dots, F_n des durch H gekennzeichneten mechanischen Systems, d.h. Elemente F_1, \dots, F_n aus \mathfrak{H}_H , die mit H vertauschbar sind.

2a) Man löse in \mathfrak{H}_H die simultanen Eigenwertprobleme

$$F_l \varphi(x_i, p_i) = f_l \varphi(x_i, p_i) \quad (l = 1, \dots, n),$$

wobei die f_l reelle Zahlen sein sollen.

¹ Aus (1.10) folgt sofort, daß im (eigentlichen) HEISENBERG-Ring jedes (zweiseitige) Ideal auch PK-Ideal ist; andererseits gibt es in ihm kein PK-Ideal, also auch kein gewöhnliches Ideal.

Man kann 2a) als sinngemäße Erweiterung der Forderung 2. in Abschnitt 2 auffassen. Jedes solche Eigenwertproblem in \mathfrak{F}_H läßt sich in die gewohnte SCHRÖDINGERSche Form bringen und umgekehrt.

5. Der Übergang zur SCHRÖDINGERSchen Form der Quantenmechanik entspricht algebraisch dem Rechnen in einem bestimmten (minimalen) Linksideal L von \mathfrak{F}_H^\dagger . Dieses Linksideal wird von einem idempotenten Element ε aus \mathfrak{F}_H erzeugt. Wir betrachten zunächst das Element

$$\varepsilon_i = \sum_{v_i=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{k} \right)^{v_i} \frac{1}{v_i!} x_i^{v_i} p_i^{v_i}. \quad (1.11)$$

Durch Differentiation erhält man

$$k \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_i} = -\varepsilon_i p_i, \quad (1.12)$$

und da in \mathfrak{F}_H andererseits

$$k \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_i} = (p_i, \varepsilon_i)$$

gilt, folgt aus (1.12)

$$p_i \varepsilon_i = 0. \quad (1.13)$$

Damit wiederum findet man

$$\varepsilon_i^2 = \left\{ \sum_{v_i} \left(\frac{-1}{k} \right)^{v_i} \frac{1}{v_i!} x_i^{v_i} p_i^{v_i} \right\} \varepsilon_i = \varepsilon_i,$$

d.h. ε_i ist idempotent. Dasselbe gilt auch für

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \dots \varepsilon_n.$$

Nach (1.13) wird ε von allen $p_i (i=1, \dots, n)$ annulliert. Die PEIRCESche Zerlegung

$$\mathfrak{F}_H = \mathfrak{F}_H \varepsilon + \mathfrak{F}_H (1 - \varepsilon)$$

liefert also zwei elementfremde Linksideale $\mathfrak{F}_H \varepsilon = \mathfrak{Q}$ und $\mathfrak{F}_H (1 - \varepsilon)$. Da ε von den p_i annulliert wird, besteht L aus allen Elementen der Form

$$\psi(x_1, \dots, x_n) \varepsilon,$$

wobei $\psi(x_1, \dots, x_n)$ beliebige Potenzreihen in x_i mit komplexen Koeffizienten repräsentiert. Die Anwendung eines Elementes

$$F(x_i, p_i) = \sum_{v_1, \dots, v_n} \chi_{v_1 \dots v_n}(x_1, \dots, x_n) p_1^{v_1} \dots p_n^{v_n}$$

aus \mathfrak{F}_H auf \mathfrak{Q} ergibt nun

$$F \psi \varepsilon = \left\{ \sum_{v_1, \dots, v_n} \chi_{v_1 \dots v_n} k^{v_1 + \dots + v_n} \frac{\partial^{v_1}}{\partial x_1^{v_1}} \dots \frac{\partial^{v_n}}{\partial x_n^{v_n}} \psi \right\} \varepsilon;$$

† Der Übergang zur SCHRÖDINGERSchen Form der Quantenmechanik ohne explizite Benutzung algebraischer Hilfsmittel ist in (II) beschrieben.

dabei ist sukzessive von der Formel

$$p_i \psi \varepsilon = \{ (p_i, \psi) + \psi p_i \} \varepsilon = (p_i, \psi) \varepsilon = \hbar \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \varepsilon$$

Gebrauch gemacht. Das Eigenwertproblem 2a) nimmt also in \mathfrak{Q} die SCHRÖDINGERSCHE Form an

$$F_l \left(x_i, \hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \psi(x_1, \dots, x_n) = f_l \psi(x_1, \dots, x_n) \quad (l = 1, \dots, n).$$

§ 2. Nichtabgeschlossene Systeme.

Die oben angewendete Methode zur Beschreibung der Struktur von klassischer und Quantenmechanik, sowie ihren engen Beziehungen zueinander, benutzte wesentlich die Abgeschlossenheit des mechanischen Systems, d.h. die Tatsache, daß die HAMILTON-Funktion den Zeitparameter t nicht explizite enthält. Die angegebene Fassung der HAMILTON-JACOBI-Theorie beruhte gerade auf dieser Eigenschaft und ebenfalls das Axiom (III). Andererseits lassen sich aber in der klassischen wie in der Quantenmechanik nichtabgeschlossene Systeme behandeln, ohne den Rahmen der bisherigen Begriffe zu sprengen. Es wird gezeigt, daß in der Tat die bisherigen Methoden auch für den fraglichen Fall ausreichen, und daß die bei abgeschlossenen Systemen festgestellten Strukturbeziehungen zwischen klassischen und quantenmechanischen Problemen auch bei nichtabgeschlossenen Systemen in vollem Umfang bestehenbleiben.

1. Die klassische Mechanik lehrt, daß auch für nichtabgeschlossene Systeme die Gln. (1.1) als Grundgleichungen der Bewegung gültig bleiben. Die HAMILTON-Funktion ist jetzt eine Funktion der kanonischen Variablen und des Zeitparameters t : $H = H(x_i, p_i; t)$. Die Integration dieser Gleichungen erfolgt nun unter Ausnutzung eines vollständigen Integrals der partiellen Differentialgleichung

$$H \left(x_i, \frac{\partial S}{\partial x_i}; t \right) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (2.1)$$

Es handelt sich also darum, diese Integrationstheorie in die in § 1, 1 geschilderte Form zu bringen.

Wir gehen dazu von einer einfachen Eigenschaft der kanonischen Gln. (1.1) aus, die wir zunächst an dem Fall, daß die HAMILTON-Funktion H die Zeit t nicht explizite enthält, demonstrieren wollen. Aus (1.1) folgt dann

$$\frac{dH}{dt} = 0, \quad \text{d.h.} \quad H = E, \quad (2.2)$$

wobei die Konstante E den Wert der Energie repräsentiert. Wir eliminieren nun in (1.1) den Parameter t und wollen statt dessen eine der

Koordinaten, z. B. x_n , als Parameter benutzen. Wir erhalten so aus (1.1)

$$\frac{dx_i}{dx_n} = \frac{\partial H / \partial p_i}{\partial H / \partial p_n}, \quad \frac{dp_i}{dx_n} = - \frac{\partial H / \partial x_i}{\partial H / \partial p_n} \quad (i = 1, \dots, n-1). \quad (2.3)$$

Aus (2.2) folgt aber

$$\frac{\partial H / \partial p_i}{\partial H / \partial p_n} = - \frac{\partial p_n}{\partial p_i}, \quad \frac{\partial H / \partial x_i}{\partial H / \partial p_n} = - \frac{\partial p_n}{\partial x_i} \quad (i = 1, \dots, n-1),$$

wobei

$$p_n = p_n(x_1, \dots, x_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}; x_n, E) \quad (2.4)$$

aus Gl. (2.2) als Funktion der angegebenen Argumente ausgedrückt ist. Damit nehmen die Gln. (2.3) die Form an

$$\frac{dx_i}{dx_n} = \frac{\partial f}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dx_n} = - \frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad f = -p_n \quad (i = 1, \dots, n-1)$$

mit p_n aus (2.4). Dies ist wieder ein kanonisches Gleichungssystem in $n-1$ kanonischen Variablenpaaren, mit x_n als Parameter und f als HAMILTON-Funktion, die nun ihrerseits im allgemeinen explizite von dem Parameter x_n abhängen wird. Wir haben damit also formal den Fall eines nichtabgeschlossenen Systems vor uns. (Andernfalls kann der geschilderte Prozeß fortgesetzt werden, bis dieser Fall auftritt.)

Ist also nun in den Gln. (1.1) die HAMILTON-Funktion explizite von t abhängig, so betrachten wir das kanonische Gleichungssystem

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{\partial R}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{d\tau} = - \frac{\partial R}{\partial x_i} \quad (i = 0, 1, \dots, n) \quad (2.5)$$

mit

$$x_0 = t, \quad R = p_0 + H(x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n; x_0).$$

Die „HAMILTON-Funktion“ R dieses Gleichungssystems enthält den Parameter τ nicht und entspricht daher formal dem Fall abgeschlossener Systeme.

Auf (2.5) kann also die Theorie von § 1,4 angewendet werden. Man bestimmt zunächst $n+1$ untereinander involutorische, unabhängige Funktionen F_0, \dots, F_n , welche gleichzeitig Lösungen der Gleichung

$$[R, F_i] = 0$$

sind, d. h. mit R in Involution liegen. R ist als Funktion von F_0, \dots, F_n darstellbar. Dann lautet die eine Hälfte der zur Integration verwendeten Gleichungen

$$F_i = f_i \quad (i = 0, 1, \dots, n).$$

Aus diesen lassen sich die p_i als Funktionen der x_i eliminieren

$$p_i = p_i(x_0, \dots, x_n) \quad (i = 0, \dots, n),$$

und es gilt für sie [vgl. (II)] die Beziehung

$$\sum \dot{p}_i(x_k) dx_i = dS(x_k),$$

so daß die Wirkungsfunktion S das partielle Differentialgleichungssystem

$$F_i\left(x_k, \frac{\partial S}{\partial x_k}\right) = f_i \quad (i = 0, \dots, n)$$

und damit auch die Gleichung

$$R\left(x_k, \frac{\partial S}{\partial x_k}\right) = \frac{\partial S}{\partial x_0} + H\left(x_1, \dots, x_n, \frac{\partial S}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial x_n}; x_0\right) = r \quad (2.6)$$

erfüllt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann aber (wegen des linearen Auftretens von \dot{p}_0 in R) $r = 0$ gesetzt werden, so daß (2.6) mit (2.1) identisch wird. Die Bestimmung eines vollständigen Integrals von (2.6) ist aber, wie schon in § 1.2 erwähnt, dem Aufsuchen eines kanonischen Variablensystems äquivalent, das aus den F_0, \dots, F_n und $n+1$ dazu konjugierten Funktionen G_0, \dots, G_n besteht.

2. Die axiomatische Beschreibung nichtabgeschlossener Systeme findet nun in folgender Formulierung ihren Ausdruck: Man bildet den von den Größen $x_0, \dots, x_n, \dot{p}_0, \dots, \dot{p}_n$ erzeugten kommutativen Potenzreihenring \mathfrak{F}_K und erklärt in ihm die Klammerbildung wieder durch (I), (II), wobei die Indizes von 0 bis n laufen. Zur Formulierung des Bewegungsgesetzes eines durch die HAMILTON-Funktion $H(x_1, \dots, x_n, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_n; x_0)$ gekennzeichneten Systems benutzt man die Funktion

$$R = \dot{p}_0 + H(x_1, \dots, x_n, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_n; x_0).$$

Das Bewegungssaxiom selbst lautet

$$x_i(\tau) = e^{\tau[R, \dots]} x_i, \quad \dot{p}_i(\tau) = e^{\tau[R, \dots]} \dot{p}_i \quad (i = 0, \dots, n). \quad (\text{III } b)$$

Es gelten auch in \mathfrak{F}'_K sinngemäß wiederum alle in § 1,2 erwähnten Folgerungen.

Die Bewertung erfolgt wiederum nach den Anweisungen der HAMILTON-JACOBI-Theorie, wobei lediglich zu beachten ist, daß Integrale der Bewegung F nun durch

$$[R, F] = 0$$

definiert sind. Damit ist eigentlich alles erledigt. Zur Vereinfachung können wir aber die geforderten involutorischen Integrale der Bewegung so auswählen, daß $F_0 = R$ ist. In der zugehörigen Gleichung

$$F_0 = R = f_0 \quad (2.7)$$

können wir außerdem $f_0 = 0$ wählen, da dies immer durch eine triviale kanonische Transformation, welche physikalisch der Energienormierung entspricht, erreichbar ist; denn $\dot{p}'_0 = \dot{p}_0 - f_0$, während alle übrigen Erzeugenden von \mathfrak{F}'_K fest bleiben (so daß $H' = H$), ist eine kanonische

Transformation, und damit geht (2.7) über in

$$R' = p'_0 + H' = 0. \quad (2.7')$$

Bemerkung. Man könnte, um den in § 2, 1 geschilderten Prozeß der Variablenverringierung algebraisch nachzuahmen, versucht sein, \mathfrak{F}_K auf \mathfrak{F}_K durch das von R erzeugte Ideal abzubilden. Der von diesem Ideal vermittelte Homomorphismus zerstörte aber die Klammerbildung und machte damit die algebraische Beschreibung der Mechanik sowie ihrer Integrationstheorie hinfällig, mit deren Hilfe gerade die Übertragung in nicht-kommutative Bereiche gelingt. Der erwähnte Prozeß der Variablenverringierung besitzt daher kein algebraisches Analogon. Er läßt sich damit auch nicht im *Operatorenbereich* der Quantenmechanik, sondern höchstens im Bereich der Erwartungswerte durchführen. Dies ist unter anderem für gewisse Fragen der relativistischen Quantenmechanik von Bedeutung.

3. Die Übertragung in die Quantenmechanik geschieht wieder wie in § 1, 4. Man bildet den HEISENBERG-Ring \mathfrak{F}_H mit den Relationen

$$(x_i, x_l) = 0, \quad (p_i, p_l) = 0, \quad (p_i, x_l) = \hbar \delta_{il} \quad (i, l = 0, \dots, n).$$

\hbar ist eine imaginäre Zahl (\hbar/i). Die übrigen Axiome werden einfach aus \mathfrak{F}_K übernommen. An Stelle der HAMILTON-JACOBI-Theorie treten wieder die simultanen Eigenwertprobleme

$$F_i \varphi = f_i \varphi \quad (i = 0, \dots, n),$$

wobei die F_i mit R und untereinander vertauschbare Elemente von \mathfrak{F}_H sind. Der Einfachheit halber setzen wir wieder $F_0 = R$, so daß

$$R \varphi = (p_0 + H) \varphi = f_0 \varphi. \quad (2.8)$$

R hat nun jedenfalls ein kontinuierliches Eigenwertspektrum; denn aus (2.8) folgt

$$(p_0 - \alpha + H) \varphi = (f_0 - \alpha) \varphi,$$

wobei α eine beliebige reelle Zahl ist. Die Ersetzung $p_0 \rightarrow p_0 - \alpha$ ist aber eine Transformation, welche die Relationen des HEISENBERG-Ringes nicht ändert. Da die Eigenwertprobleme aber Folgen dieser Relationen sind, geht ein Eigenwertproblem bei dieser Transformation wieder in ein Eigenwertproblem über. Also ist auch $f_0 - \alpha$ Eigenwert von R . Demnach können wir uns auch hier auf den Fall $f_0 = 0$ in (2.8) beschränken, ohne an Allgemeinheit einzubüßen, d. h. in der SCHRÖDINGERSchen Form der Quantenmechanik auf die Gleichung ($x_0 = t$)

$$\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + H \psi = 0. \quad (2.9)$$

Dabei geht H aus H wieder durch die Ersetzung von p_i durch $\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$ hervor.

Ebenso wie im klassischen Fall (2.7') als für jedes physikalische Problem gültige „Nebenbedingung“ betrachtet werden kann, ist auch (2.9) als für jedes (nichtrelativistische) quantenmechanische Problem gültige

Bedingung anzusehen, welche die Zustandsfunktionen $\psi(x_0, \dots, x_n)$ zu erfüllen haben.

4. *Folgerungen.* Von hier aus läßt sich nun leicht das scheinbar unvermeidliche Auftreten der Zeit als Parameter in der gewohnten Behandlung der Quantenmechanik verstehen. Bekanntlich enthält (2.9) für den Fall abgeschlossener Systeme die Energieeigenwertgleichung; dann ist nämlich

$$(\hat{p}_0, H) = 0,$$

und infolgedessen kann man Gl. (2.9) in t separieren

$$\psi = e^{-(E/\hbar)t} u(x_1, \dots, x),$$

so daß sie übergeht in

$$Hu = Eu.$$

Nun wird stets H (und nicht $-\hat{p}_0$!) als der die Energie repräsentierende Operator betrachtet, und an dieser Auffassung wird auch für den erweiterten Fall, daß H die Zeit explizite enthält, festgehalten. Da aber H stets mit t vertauschbar ist (denn es enthält \hat{p}_0 nicht), erscheinen Energie und Zeit nicht als kanonisches Variablenpaar und damit wiederum scheint t stets als Parameter zu fungieren. Die Folge davon ist, daß (2.9) nun eine geeignete Interpretation erfahren muß: Man betrachtet (2.9) als das *dynamische Gesetz*, nach dem sich der Zustand ψ mit der Zeit verändert¹.

Man sieht sofort, daß diese Interpretation in konsistenter Weise durchführbar ist, weil man im Grunde nicht zwischen $-\hat{p}_0$ und H zu unterscheiden braucht; denn nach (2.9) beschränkt man sich doch nur auf solche Zustandsfunktionen ψ , denen gegenüber diese Operatoren gleichartig wirken.

An dieser Stelle ist es lehrreich (und für das spätere wichtig) die Theorie noch einmal daraufhin durchzugehen, welche Eigenschaft diese Interpretation erlaubt, d.h. welche Eigenschaft zu Gl. (2.9) führt. Man sieht sofort, daß das lineare Auftreten von \hat{p}_0 in R dafür verantwortlich ist; denn einmal bedingt dies ein kontinuierliches Eigenwertspektrum von R und zum anderen, daß die Beschränkung auf den Eigenwert Null lediglich eine Energienormierung bedeutet. In der nichtrelativistischen klassischen und Quantenmechanik hat R stets diese Eigenschaft, wohingegen in der relativistischen Quantenmechanik, im Hinblick auf eine Theorie der Elementarteilchen, gerade der Fall besonderes Interesse besitzt, wo die der Funktion R korrespondierende Funktion (vgl. § 4) kein kontinuierliches Spektrum hat.

¹ Vgl. WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl., S. 48. Leipzig 1931.

§ 3. *Der Spin.*

Die bisher entwickelte Theorie der Struktur des mechanischen Größensystems bezieht sich auf Systeme von Massenpunkten bzw. deren quantenmechanische Analoga, d.h. auf Systeme, deren Teile nur translatorische Freiheitsgrade besitzen. Die Elementarteilchen zeigen in-
dessen Eigenschaften, welche sich nach der UHLENBECK-GOUDSMITSchen Hypothese durch „innere“ Spinfreiheitsgrade beschreiben lassen, die kennzeichnende Eigenschaften von Drehimpulsen besitzen und dem klassischen Bilde eines starren Körpers mit rotatorischen Freiheitsgraden entnommen sind. Der kinematische Spin ist seinerseits mit einem magnetischen Dipolmoment verknüpft, welches seine dynamischen Wirkungen vermittelt.

1. *Das klassische Bild* dieses Sachverhaltes wird zunächst in eine kanonische Form gebracht. Wir betrachten eine Kugel, d.h. genauer einen Körper, dessen Trägheitstensor, abgesehen von einem Zahlfaktor Θ , sich auf den Einheitstensor reduziert¹.

Der Körper besitze die Masse m , die Ladung e und ein magnetisches Dipolmoment, das in Richtung und Betrag dem Drehimpuls proportional ist². Die Ladung e soll als punktförmig behandelt werden können. Die Bewegung der Kugel erfolgt in einem elektromagnetischen Feld, das durch die Potentiale V und $\mathfrak{A} = \{A_1, A_2, A_3\}$ beschrieben wird.

Die translatorischen Freiheitsgrade der Kugel werden durch die kanonisch-konjugierten Koordinaten x_i und Impulse p_i , die Drehimpulsfreiheitsgrade durch Größen s_i ($i = 1, 2, 3$) beschrieben, deren PK-Grundrelationen gegeben sind durch

$$[s_1, s_2] = s_3, \quad [s_2, s_3] = s_1, \quad [s_3, s_1] = s_2. \quad (3.4)$$

Die Funktionen der s_i bilden demnach einen Bereich, innerhalb dessen die Bildung der PK unbeschränkt ausführbar ist. Dies soll folgendermaßen einsichtiger gemacht werden: Wir betrachten ein (fiktives) kanonisches Variablensystem ξ_i, π_i ($i = 1, 2, 3$). In der Gesamtheit der Funktionen dieser Variablen wird die PK in gewohnter Weise erklärt. Wir bilden nun die Funktionen

$$s_1 = \xi_3 \pi_2 - \xi_2 \pi_3; \quad s_2 = \xi_1 \pi_3 - \xi_3 \pi_1; \quad s_3 = \xi_2 \pi_1 - \xi_1 \pi_2.$$

Für diese gelten dann die PK-Relationen (3.4). Deren Folge wiederum ist es, daß für alle Funktionen f, g welche nur von den s_i abhängen, die PK $[f, g]$ Funktionen sind, die wieder nur von den s_i abhängen. Die nur von den s_i abhängigen Funktionen bilden also ihrerseits eine Ge-

¹ Der allgemeinere Fall eines beliebigen Trägheitstensors bringt einige Komplikationen mit sich, die jedoch keine physikalische Verwertbarkeit erkennen lassen.

² Dabei wird in keiner Weise berücksichtigt, wie dieses magnetische Moment elektrodynamisch zustande kommen kann.

samtheit, aus welcher die Bildung der PK nicht hinausführt. Ein derartiges Funktionensystem nennen wir ein P -System [vgl. (II)]. Schließlich können wir noch mit Hilfe von (1.3) einen expliziten Ausdruck für die Bildung der PK in dem P -System der s_i angeben. Wir denken uns dazu die Funktionen s_i durch drei weitere $v_i = v_i(\xi_k, \pi_k)$ ergänzt, so daß die ξ_i, π_i umgekehrt als Funktionen der s_i, v_i ausgedrückt werden können. Sind f, g sodann Funktionen, welche allein von den s_i abhängen, so folgt aus (1.3) und (3.1)

$$[f, g] = \left(\frac{\partial f}{\partial s_1} \frac{\partial g}{\partial s_2} - \frac{\partial f}{\partial s_2} \frac{\partial g}{\partial s_1} \right) s_3 + \left(\frac{\partial f}{\partial s_2} \frac{\partial g}{\partial s_3} - \frac{\partial f}{\partial s_3} \frac{\partial g}{\partial s_2} \right) s_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial s_3} \frac{\partial g}{\partial s_1} - \frac{\partial f}{\partial s_1} \frac{\partial g}{\partial s_3} \right) s_2. \quad (3.2)$$

Damit ist der Bereich der Funktionen, in welchen die kanonische Beschreibung der Kugelbewegung erfolgt, hinreichend gekennzeichnet.

Die Bewegung der Kugel kann nun durch die HAMILTON-Funktion

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 \left(p_i - \frac{e}{c} A_i \right)^2 + eV + \alpha \sum_{i=1}^3 s_i U_i + \frac{1}{2\Theta} \sum_{i=1}^3 s_i^2 \quad (3.3)$$

und die Bewegungsgleichungen

$$\frac{dF}{dt} = [H, F], \quad F = F(x_i, p_i, s_i) \quad (3.4)$$

beschrieben werden. Dabei sind die U_i in (3.3) definiert durch

$$U_1 = \frac{\partial A_2}{\partial x_3} - \frac{\partial A_3}{\partial x_2} + \frac{1}{mc} \left(\frac{\partial V}{\partial x_2} p_3 - \frac{\partial V}{\partial x_3} p_2 \right) \text{ usw.}$$

Das erste und letzte Glied in (3.3) stellen die translatorische und rotatorische kinetische Energie der Kugel dar, während die beiden mittleren Glieder die potentielle Energie repräsentieren. Die Konstante α ist der Proportionalitätsfaktor zwischen magnetischem Moment und Drehimpuls der Kugel. Zunächst stellen wir fest, daß das letzte Glied in (3.3)

$$S = \sum_{i=1}^3 s_i^2 \quad (3.5)$$

überflüssig ist und fortgelassen werden kann. Denn nach (3.1) ist

$$[S, s_k] = 0 \quad (k = 1, 2, 3).$$

Infolgedessen verschwindet auch die PK von S mit jeder Funktion von s_i , und da sie ohnehin mit jeder Funktion von x_i, p_i verschwindet, gilt allgemein

$$[S, F] = 0, \quad F = F(x_i, p_i, s_i).$$

Somit liefert also das letzte Glied in (3.3) in keiner Bewegungsgleichung einen Betrag, d.h. es verhält sich wie eine Konstante und kann deshalb fortgelassen werden. Physikalisch bedeutet dies natürlich, daß die kinetische Energie der Rotation der Kugel bei jeder Bewegung konstant bleibt.

Aus (3.3) und (3.4) folgen unter Berücksichtigung von (3.2) die Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{d x_k}{d t} &= \frac{1}{m} \left(p_k - \frac{e}{c} A_k \right) \\ \frac{d}{d t} \left(p_k - \frac{e}{c} A_k \right) &= \frac{e}{c} \sum_i \left(\frac{\partial A_i}{\partial x_k} - \frac{\partial A_k}{\partial x_i} \right) \frac{d x_i}{d t} - e \frac{\partial V}{\partial x_k} - \alpha \sum_i s_i \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \\ \frac{d s_1}{d t} &= \alpha (s_2 U_3 - s_3 U_2), \quad \text{usw.}\end{aligned}$$

Führen wir die Vektoren $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, x_3\}$, $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{dt}$, $\mathbf{s} = \{s_1, s_2, s_3\}$, $\mathbf{U} = \{U_1, U_2, U_3\}$, sowie die magnetische und elektrische Feldstärke \mathfrak{H} und \mathfrak{E} ein, so können diese Gleichungen geschrieben werden

$$\begin{aligned}m \frac{d^2 \mathbf{x}}{d t^2} &= \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \mathfrak{H}) + e \mathfrak{E} - \alpha \operatorname{grad} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{U}) \\ \frac{d \mathbf{s}}{d t} &= \alpha (\mathbf{U} \times \mathbf{s}) = (\mathbf{U} \times \mathbf{m}),\end{aligned}$$

wenn $\mathbf{m} = \alpha \mathbf{s}$ den Vektor des magnetischen Momentes bezeichnet. Die erste Gleichung ist die Bewegungsgleichung eines Massenpunktes, der überdies ein magnetisches Moment besitzt. Die zweite ist einfach die Bewegungsgleichung eines rotierenden Körpers, auf welchen das Drehmoment $(\mathbf{U} \times \mathbf{m})$ ausgeübt wird. Beide Gleichungen sind für das vorliegende Problem die Bewegungsgleichungen der elementaren Mechanik. Damit ist gezeigt, daß (3.3) und (3.4) tatsächlich den Bewegungsvorgang beherrschen.

Aus (3.3) und (3.4) folgt weiterhin ohne Mühe die bekannte Modifikation des Drehimpulssatzes. Die Größen

$$l_1 = x_3 p_2 - x_2 p_3, \quad \text{usw.}$$

sind die Komponenten des Bahndrehimpulses der Bewegung. Wir betrachten solche elektromagnetischen Felder, in denen bei Abwesenheit der Rotationsfreiheitsgrade ($\alpha = 0$) ein Erhaltungssatz für den Bahndrehimpuls gilt, für die also

$$\left[\frac{1}{2m} \sum \left(p_i - \frac{e}{c} A_i \right)^2 + e V, l_k \right] = 0 \quad (k = 1, 2, 3).$$

Dann folgt also aus (3.3) und (3.4)

$$\frac{d l_k}{d t} = \alpha \sum_i s_i [U_i, l_k].$$

Da U_i sich bei Drehungen wie ein Vektor transformiert, gilt aber (vgl. Anhang 2) z. B.

$$[l_1, U_1] = 0, \quad [l_1, U_2] = U_3, \quad [l_1, U_3] = -U_2.$$

Damit ergibt sich also

$$\frac{dl_1}{dt} = \alpha(s_3 U_2 - s_2 U_3).$$

Entsprechendes gilt für l_2 und l_3 . Andererseits folgt aus (3.3), (3.4) unter Berücksichtigung von (3.1)

$$\frac{ds_1}{dt} = -\alpha(s_3 U_2 - s_2 U_3).$$

Addition der beiden letzten Gleichungen liefert

$$\frac{d(l_1 + s_1)}{dt} = 0.$$

Für die anderen Komponenten ergibt sich dasselbe. Ein Erhaltungssatz gilt also nur für den gesamten Drehimpuls $l_i + s_i$.

Wesentlich für das weitere ist nun die Tatsache, daß sich auch die HAMILTON-JACOBI-Theorie des durch (3.3) gekennzeichneten Problems in dem P -System der x_i , p_i , s_i durchführen läßt. Eine scheinbare Schwierigkeit bietet dabei die Tatsache, daß die Grundvariablen unseres P -Systems nicht alle untereinander kanonisch-konjugiert sind und daß sie überdies in ungerader Anzahl auftreten. Die erste Eigenschaft ist aber unwesentlich, denn die Bewegungsgleichungen sowohl als auch sämtliche Forderungen der HAMILTON-JACOBI-Theorie lassen sich allein mit Hilfe der PK ausdrücken und diese sind invariante Bildungen im P -System, die nur je nach Wahl der Grundvariablen verschiedenes explizites (d.h. in Differentiationsprozessen ausgedrücktes) Aussehen haben. Die durch die PK gekennzeichneten Beziehungen der Elemente des P -Systems untereinander sind unabhängig von der Basiswahl. Allein von diesen Beziehungen aber macht die Formulierung der HAMILTON-JACOBI-Theorie in § 1 Gebrauch.

In der Anwendung der HAMILTON-JACOBI-Theorie suchen wir zunächst eine maximale Anzahl von involutorischen Integralen der Bewegung zu bestimmen. In unserem P -System gibt es davon genau fünf. (Für diese sowie die folgenden Behauptungen vgl. Anhang 3.) Bezeichnen wir sie mit F_1, \dots, F_5 , so können wir $F_5 = S$ wählen, wobei S durch (3.5) definiert ist; denn S liegt mit allen Elementen unseres P -Systems in Involution, also auch mit H , demnach fällt es unter die involutorischen Integrale der Bewegung. Ein Element mit derartiger Eigenschaft nennt man *ausgezeichnet*. S ist die einzige ausgezeichnete Funktion unseres P -Systems in dem Sinne, daß jedes andere ausgezeichnete Element eine

Funktion von S ist. Demnach sind F_1, \dots, F_4 keine ausgezeichneten Elemente des P -Systems, da sie als voneinander unabhängig vorausgesetzt sind. Dann existieren in unserem P -System auch vier untereinander involutorische Funktionen G_1, \dots, G_4 mit der Eigenschaft

$$[F_i, G_k] = \delta_{ik} \quad (i, k = 1, \dots, 4).$$

Damit können die Forderungen der HAMILTON-JACOBI-Theorie direkt angegeben werden:

1. Man bestimme außer S vier involutorische Integrale der Bewegung F_1, \dots, F_4 . H ist dann als Funktion der F_i und S darstellbar.

2. Man setze

$$F_i = f_i, \quad S = s \quad (i = 1, \dots, 4).$$

3. Man bestimme vier involutorische Funktionen G_1, \dots, G_4 , die mit F_1, \dots, F_4 zusammen ein kanonisches Variablensystem bilden.

4. Man setze

$$G_i = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial F_i} \right\rangle \cdot t + g_i \quad (i = 1, \dots, 4).$$

Aus den neun Gleichungen unter 2. und 4. sind die $x_i(t)$, $p_i(t)$, $s_i(t)$ durch Elimination zu berechnen.

2. Die axiomatische Beschreibung des obigen Problems ist wiederum direkt angebbbar. Man bildet über dem Körper der reellen Zahlen den kommutativen Potenzreihenring \mathfrak{G}_K mit den Erzeugenden x_i , p_i , s_i ($i = 1, 2, 3$). In \mathfrak{G}_K wird eine Klammerbildung definiert durch die Axiome (I) in §1 und:

$$\left. \begin{aligned} [x_i, x_k] &= [p_i, p_k] = [x_i, s_k] = [p_i, s_k] = 0, & [p_i, x_k] &= \delta_{ik} \\ [s_i, s_k] &= s_l & (i, k, l &= \text{zykl. Permutation von } 123). \end{aligned} \right\} \quad (\text{IIa})$$

Die HAMILTON-Funktion H des interessierenden mechanischen Systems ist durch (3.3) gegeben. Als Bewegungsaxiom wird wieder das Axiom (III) aus §1 übernommen. Wie man sofort sieht, hat die Operation $e^{[H, \dots]}$ auch in \mathfrak{G}_K alle in §1, 2 genannten Eigenschaften, infolgedessen gelten auch alle dortigen Folgerungen. Schließlich sind die Anweisungen der HAMILTON-JACOBI-Theorie bereits in Abschnitt 1 auseinanderzusetzen.

3. PAULI-Ringe nennen wir nun *einfache*¹ Ringe mit den reellen Zahlen und den Größen x_i , p_i , s_i ($i = 1, 2, 3$) als Erzeugenden, in denen überdies eine Klammerbildung mit den Axiomen (I) und (IIa) erklärt werden kann. Im Anschluß an die in §1, 3 geschilderte Methode zur Behandlung von Ringen mit PK bilden wir zunächst den freien Polynomring mit den nicht-kommutativen Erzeugenden x_i , p_i , s_i ($i = 1, 2, 3$) und den reellen Zahlen als Koeffizienten. Wir fragen sodann nach solchen

¹ Das heißt Ringe, die kein echtes (zweiseitiges) Ideal enthalten.

homomorphen Bildern dieses Ringes, in denen sich eine Klammeroperation mit den Eigenschaften (I) und (IIa) erklären läßt. Wir gehen dazu von der aus (I) folgenden Identität

$$[e, f](g, h) = (e, f)[g, h] \quad (3.6)$$

aus, die sich aus $[eg, fh]$ durch Ausmultiplizieren in verschiedener Reihenfolge ergibt. Setzen wir in (3.6) $e = x_i$, $f = x_l$, $g = p_i$, $h = x_i$, so folgt nach (IIa)

$$(x_i, x_l) = 0 \quad (i, l = 1, 2, 3), \quad (3.7a)$$

und ebenso mit $f = s_l$

$$(x_i, s_l) = 0. \quad (3.7b)$$

Weiter erhält man mit $e = p_i$, $f = p_l$

$$(p_i, p_l) = 0 \quad (3.7c)$$

und analog wie oben

$$(p_i, s_l) = 0. \quad (3.7d)$$

Die Spezialisierung $e = p_i$, $f = x_l$ ($i \neq l$), $g = p_j$, $h = x_j$ ergibt

$$(p_i, x_l) = 0 \quad (i \neq l) \quad (3.7e)$$

und $e = p_i$, $f = x_i$ schließlich

$$(p_i, x_i) = (p_j, x_j) = k. \quad (3.7f)$$

Lassen wir g, h beliebig und setzen $e = p_i$, $f = x_i$, so folgt

$$(g, h) = k[g, h] \quad (3.8)$$

und ebenso durch Vertauschung von g mit e und h mit f in (3.6)

$$(g, h) = [g, h]k.$$

Daraus läßt sich die Vertauschbarkeit von k mit allen Ringelementen und aus (IIa) insbesondere die Relation

$$(s_i, s_j) = k s_l \quad (i, j, l = \text{zykl. Permutation von } 1\ 2\ 3). \quad (3.7g)$$

folgen.

Die Relationen (3.7a) bis (3.7g) sind somit notwendig, um eine Klammerbildung mit den Axiomen (I) und (IIa) widerspruchslös erklären zu können. Ihr hinreichender Charakter erhellt andererseits sofort aus der Tatsache, daß der durch sie definierte Ring \mathfrak{G} in einen umfassenderen HEISENBERG-Ring einbettbar ist. \mathfrak{G} ist also der allgemeinste Ring mit einer Klammerbildung (I), (IIa).

Es interessieren nun weiter homomorphe Abbildungen von \mathfrak{G} , bei welchen die Eigenschaften (I) und (IIa) der Klammerbildung erhalten bleiben. Die solche Homomorphismen vermittelnden Ideale wollen wir K -Ideale nennen. Im Gegensatz zum allgemeinen HEISENBERG-Ring besitzt \mathfrak{G} wesentlich nicht-triviale K -Ideale.

Zunächst enthält \mathfrak{G} zwei charakteristische Unterringe: 1. Den von $x_i, p_i (i=1, 2, 3)$ erzeugten (allgemeinen) HEISENBERG-Ring und 2. den von s_1, s_2, s_3 erzeugten Polynomring \mathfrak{S} mit Koeffizienten aus dem Polynombereich $K[k]$. (K ist der reelle Zahlkörper.) Anwendung der in Anhang 1 beschriebenen Beweismethode ergibt weiterhin den

Satz: Jedes K -Ideal in \mathfrak{G} wird von einem K -Ideal in \mathfrak{S} erzeugt.

In der weiteren Untersuchung kann man sich also auf den Ring \mathfrak{S} beschränken. Um triviale Ideale im Koeffizientenbereich $K[k]$ von \mathfrak{S} auszuschalten, wollen wir noch $K[k]$ durch einen Homomorphismus auf einen Körper abbilden, und zwar auf den komplexen Zahlkörper, wobei k in eine rein imaginäre Zahl (\hbar/i) übergeht; denn nach § 1,3 wird dabei der in \mathfrak{G} enthaltene allgemeine HEISENBERG-Ring auf den eigentlichen HEISENBERG-Ring abgebildet, eine Tatsache, die aus physikalischen Gründen notwendig ist. Der bei diesem Homomorphismus aus \mathfrak{S} entstehende Ring \mathfrak{S}' hat als Koeffizientenbereich den Körper der komplexen Zahlen. Infolgedessen ist in ihm wegen (3.8) jedes (zweiseitige) Ideal auch K -Ideal.

Die resultierende Aufgabe besteht also darin, im Ring \mathfrak{S}' (mit den Relationen (3.7g), in denen k nun eine rein imaginäre Zahl ist) Ideale aufzufinden, durch die \mathfrak{S}' auf einen *einfachen* Ring abgebildet wird. Ohne eine allgemeine Lösung dieses Problems zu versuchen, wollen wir uns darauf beschränken, das für physikalische Zwecke wesentlichste Beispiel anzuführen, und zwar das Ideal \mathfrak{S}_2 , welches z.B. durch das Element

$$s_1^2 + \frac{\hbar^2}{4}$$

erzeugt werden kann. Wie in Anhang 4 gezeigt wird, ist der Restklassenring $\mathfrak{S}_2 = \mathfrak{S}'/\mathfrak{S}_2$ ein hyperkomplexes System mit den Relationen

$$\sigma_l \sigma_j + \sigma_j \sigma_l = 2\delta_{lj}, \quad \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 = \sqrt{-1} = i \quad (l, j = 1, 2, 3). \quad (3.9)$$

Dabei ist

$$s_l = i \frac{\hbar}{2} \sigma_l = \frac{\hbar}{2} \sigma_l \quad (l = 1, 2, 3) \quad (3.9')$$

gesetzt. Die Relationen (3.9) definieren aber ein CLIFFORD-System, das — bis auf Äquivalenz — nur eine einzige Matrixdarstellung besitzt, eben die der bekannten PAULISchen Spinmatrizen.

Der zu \mathfrak{S}_2 gehörige Ring \mathfrak{G}_2 ist also ein PAULI-Ring¹.

¹ Der durch das Ideal \mathfrak{S}_2 bestimmte Ring \mathfrak{G}_2 , also letztlich \mathfrak{G}_2 , ist der kinematische Größenbereich für Teilchen mit dem Spin $1/2$. Andere Ideale liefern Analoges für höhere Spinwerte; so vermittelt das von den Elementen

$$s_1^3 + \hbar^2 s_1, \quad S + 2\hbar^2,$$

4. Die quantenmechanische Formulierung der in Abschnitt 1 und 2 beschriebenen Theorie ist nun evident. Man erweitert den Ring $\mathfrak{G}_{\frac{1}{2}}$ zu einem Potenzreihenring $\mathfrak{G}'_{\frac{1}{2}}$. Da das in $\mathfrak{G}_{\frac{1}{2}}$ enthaltene hyperkomplexe System $\mathfrak{E}_{\frac{1}{2}}$ dabei wegen der Relationen (3.9) nicht erweitert werden kann, läßt sich $\mathfrak{G}'_{\frac{1}{2}}$ als HEISENBERG-Ring mit $\mathfrak{E}_{\frac{1}{2}}$ als Koeffizientenbereich auffassen. Die Klammerbildung wird wieder durch die Axiome (I) und (IIa) erklärt. Die HAMILTON-Funktion des mechanischen Systems lautet unter Verwendung von (3.9')

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \left(p_i - \frac{e}{c} A_i \right)^2 + eV + \frac{\alpha \hbar}{2} \sum_i \sigma_i U_i,$$

wobei U_i durch den in Abschnitt 1 angegebenen Ausdruck definiert ist. Das Bewegungsaxiom nimmt in $\mathfrak{G}'_{\frac{1}{2}}$ dann die Form an

$$F(t) = F(x_i(t), p_i(t), \sigma_i(t)) = e^{i(t/\hbar)H} F e^{-i(t/\hbar)H},$$

wobei F ein beliebiges Element aus $\mathfrak{G}'_{\frac{1}{2}}$ repräsentiert.

Die HAMILTON-Theorie findet ihr Analogon wieder in Eigenwertproblemen

$$F\varphi(x_i, p_i, \sigma_i) = f\varphi(x_i, p_i, \sigma_i). \quad (3.10)$$

Die Eigenwertprobleme (3.10) lassen sich ebenfalls in die SCHRÖDINGERSche Form bringen, wobei allerdings folgendes zu beachten ist: Da $\mathfrak{G}'_{\frac{1}{2}}$ als HEISENBERG-Ring mit $\mathfrak{E}_{\frac{1}{2}}$ als Koeffizientenbereich aufgefaßt werden kann, läßt sich die Methode von § 1,5 anwenden. Die sich dabei ergebenden SCHRÖDINGER-Operatoren sowohl als auch die Zustandsfunktionen enthalten aber immer noch die Elemente von $\mathfrak{E}_{\frac{1}{2}}$. So geht (3.10) z.B. über in

$$F\left(x_k, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \sigma_k\right) \psi(x_k, \sigma_k) = f\psi(x_k, \sigma_k). \quad (3.11)$$

Diese Eigenwertprobleme spielen sich also in einem Bereich von Funktionen ab, die sowohl von den Koordinaten als auch von den σ_k abhängen. Wegen (3.9) kann das Auftreten der letzteren allerdings immer auf Linearfaktoren reduziert werden, so daß sich jedes $\psi(x_k, \sigma_k)$ in der Form

$$\psi(x_k, \sigma_k) = \psi_0(x_k) + \sigma_1 \psi_1(x_k) + \sigma_2 \psi_2(x_k) + \sigma_3 \psi_3(x_k) \quad (3.12)$$

darstellen läßt. Dasselbe gilt auch für die Operatoren F :

$$F = F^{(0)} + F^{(1)} \sigma_1 + F^{(2)} \sigma_2 + F^{(3)} \sigma_3. \quad (3.13)$$

mit S aus (3.5) erzeugte Ideal \mathfrak{J}_1 den Größenbereich für Teilchen mit dem Spin \hbar . Man überzeugt sich, daß \mathfrak{J}_1 außer $S + 2\hbar^2$ folgende Elemente enthält

$$\begin{aligned} s_i s_j s_l + s_l s_j s_i, & \quad s_i^2 s_l^2 s_l \quad (i, j, l \text{ verschieden}) \\ s_i s_j s_i \quad (i \neq j), & \quad s_i^3 + \hbar^2 s_i \quad (i, j = 1, 2, 3), \end{aligned}$$

welche Relationen des Restklassenringes $\mathfrak{E}'/\mathfrak{J}_1$ ergeben.

Mit den Darstellungen (3.12) und (3.13) könnte man nun in (3.11) eingehen und diese Gleichung in ein System gekoppelter Differentialgleichungen zwischen den Funktionen ψ_0, \dots, ψ_3 verwandeln. Dieses System wäre aber noch weiter reduzierbar, und zwar aus folgendem Grunde: Das hyperkomplexe System \mathfrak{S}_j ist nämlich eine direkte Summe zweier minimaler (isomorpher) Linksideale, die sich gegenseitig annullieren und die von den beiden (idempotenten) Elementen

$$e = \frac{1}{2} (1 + i \sigma_1 \sigma_2), \quad e' = \frac{1}{2} (1 - i \sigma_1 \sigma_2)$$

erzeugt werden. Für die Eigenwertprobleme können wir uns aber auf eines dieser beiden Linksideale beschränken. Wählen wir z. B. das von e erzeugte. Dann gilt, wie man leicht nachrechnet,

$$1e = e, \quad \sigma_1 e = \frac{1}{2} (\sigma_1 + i \sigma_2) = \varrho, \quad \sigma_2 e = -i \varrho, \quad \sigma_3 e = -e. \quad (3.14)$$

Denkt man sich nun (3.12) und (3.13) in (3.11) eingesetzt, und diese Gleichung sodann von rechts mit e multipliziert, so folgt unter Berücksichtigung von (3.14) nach kurzer Zwischenrechnung

$$\left. \begin{aligned} & \{ (F^{(0)} - F^{(3)}) (\psi_0 - \psi_3) + (F^{(1)} + i F^{(2)}) (\psi_1 - i \psi_2) \} e + \\ & \{ (F^{(0)} + F^{(3)}) (\psi_1 - i \psi_2) + (F^{(1)} - i F^{(2)}) (\psi_0 - \psi_3) \} \varrho \\ & = f \{ (\psi_0 - \psi_3) e + (\psi_1 - i \psi_2) \varrho \}. \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

Führen wir weiter die Abkürzungen

$$\Psi_1 = \psi_1 - i \psi_2, \quad \Psi_2 = \psi_0 - \psi_3$$

ein, so hat (3.13) also das gekoppelte Gleichungssystem

$$\begin{aligned} F^{(0)} \Psi_1 + F^{(1)} \Psi_2 + F^{(2)} (-i \Psi_2) + F^{(3)} \Psi_1 - f \Psi_1 &= 0 \\ F^{(0)} \Psi_2 + F^{(1)} \Psi_1 + F^{(2)} (i \Psi_1) + F^{(3)} (-\Psi_2) - f \Psi_2 &= 0 \end{aligned}$$

zur Folge. Dies läßt sich, wie man sofort sieht, auch in der Matrizenform

$$\left\{ F^{(0)} 1 + F^{(1)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + F^{(2)} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + F^{(3)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} - f 1 \right\} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (3.16)$$

schreiben, wobei 1 die zweireihige Einheitsmatrix repräsentiert. (3.16) hat aber die bekannte Gestalt der Eigenwertprobleme in der PAULISchen Theorie für Teilchen mit dem Spin $\hbar/2$.

§ 4. Relativistische Mechanik.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf die Struktur der nichtrelativistischen Mechanik in ihrer klassischen und quantentheoretischen Form. Mit denselben Methoden läßt sich jedoch auch die relativistische Mechanik behandeln; dazu wird die klassische Relativitätsmechanik in eine invariante kanonische Form gebracht, mit deren

Hilfe dann der Übergang zur relativistischen Quantenmechanik vollzogen werden kann. Wir beschränken uns dabei auf die spezielle Relativitätstheorie.

1. Die klassische Relativitätsmechanik basiert auf den MINKOWSKISCHEN Gleichungen

$$m \frac{du_i}{d\tau} = \frac{e}{c} \sum_k F_{ik} u^k \quad (i = 0, \dots, 3), \quad (4.1)$$

welche das Verhalten eines Massenpunktes mit der Ruhmasse m und der Ladung e unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes F_{ik} beschreiben. Dabei bedeuten c die Lichtgeschwindigkeit, τ die Eigenzeit und u^i die (kontravarianten) Komponenten der Vierergeschwindigkeit

$$u^i = \frac{dx^i}{d\tau} \quad (i = 0, \dots, 3).$$

Die Koordinaten sind $x^0 = ct$, $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$. Es ist weiter

$$x_i = \sum_k g_{ik} x^k \quad (4.2)$$

mit

$$g_{ik} = 0 \quad \text{für} \quad i \neq k, \quad g_{00} = -g_{11} = -g_{22} = -g_{33} = 1.$$

Der elektromagnetische Feldtensor F_{ik} wird in gewohnter Weise aus dem Viererpotential φ_i ($\varphi_0 = -V$, $\varphi_1 = A_1$, ...) abgeleitet:

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k}. \quad (4.3)$$

Die Gln. (4.1) der MINKOWSKISCHEN Dynamik lassen sich nun aus dem invarianten kanonischen Gleichungssystem [vgl. (IV)]

$$\frac{dx^i}{d\tau} = \frac{\partial R}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{d\tau} = -\frac{\partial R}{\partial x^i} \quad (i = 0, \dots, 3) \quad (4.4)$$

mit

$$R = c \sqrt{\sum_{i,k} g^{ik} \left(p_i - \frac{e}{c} \varphi_i \right) \left(p_k - \frac{e}{c} \varphi_k \right)} \quad (4.5)$$

herleiten, wie man durch direktes Ausrechnen bestätigen kann. Die p_i sind die zu x^i kanonisch konjugierten Impulse, und die das spezielle mechanische Problem kennzeichnende Funktion R hat die physikalische Bedeutung der Ruhenergie. Wir nennen R die *Ruhmassefunktion*.

Zur Integration des Gleichungssystems (4.4) kann die in § 1,1 ausinandergesetzte Form der HAMILTON-JACOBI-Theorie in unveränderter Weise benutzt werden; an Stelle der HAMILTON-Funktion ist lediglich die Ruhmassefunktion einzuführen. Die zu (4.4), (4.5) gehörige HAMILTON-JACOBISCHE Differentialgleichung lautet

$$\sum_{i,k} g^{ik} \left(\frac{\partial S}{\partial x^i} - \frac{e}{c} \varphi_i \right) \left(\frac{\partial S}{\partial x^k} - \frac{e}{c} \varphi_k \right) = (mc)^2.$$

Dabei ist der Wert der Funktion R , d. h. der Wert der Ruhenergie, gleich mc^2 gesetzt. $S(x^i)$ ist die relativistische Wirkungskfunktion.

Durch den in § 2,1 geschilderten Prozeß der Variablenverringierung läßt sich aus (4.4), (4.5) die geläufige kanonische Form der Relativitätsmechanik gewinnen¹. Zunächst folgt aus (4.4)

$$\frac{dR}{d\tau} = 0.$$

R ist also eine Konstante, die wir wegen der Bedeutung von R mit mc^2 bezeichnen:

$$R = mc^2. \quad (4.6)$$

Sodann folgt aus (4.4)

$$\frac{dx^i}{dx^0} = \frac{\partial(-p_0)}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dx^0} = -\frac{\partial(-p_0)}{\partial x^i} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (4.7)$$

wobei p_0 durch Elimination aus (4.6) zu bestimmen ist. Setzen wir $H = -cp_0$, so ergibt sich

$$H = -e\varphi_0 \pm c \sqrt{\sum_{i=1}^3 \left(p_i - \frac{e}{c}\varphi_i\right)^2 + (mc)^2}. \quad (4.8)$$

Die Gln. (4.7) nehmen damit endgültig die bekannte Form

$$\frac{dx^i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x^i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.7')$$

an. Die HAMILTON-Funktion H ist dabei durch Gl. (4.8) gegeben, in welcher allerdings nur das positive Zeichen vor der Wurzel physikalisch sinnvoll ist.

Für das Folgende sei noch erwähnt, daß sich das Gleichungssystem (4.4) auch in der rationalen Form

$$\frac{dx^i}{d\tau'} = \frac{\partial R^2}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{d\tau'} = -\frac{\partial R^2}{\partial x^i} \quad (i = 0, \dots, 3) \quad (4.9)$$

schreiben läßt, wobei zwischen τ und τ' der Zusammenhang besteht

$$\tau = 2\langle R \rangle \tau' = 2mc^2 \tau'. \quad (4.10)$$

Das Symbol $\langle R \rangle$ soll dabei — wie in (4.10) bereits berücksichtigt — den Wert der Funktion R bezeichnen.

2. Die axiomatische Beschreibung der klassischen Relativitätsmechanik ist nach obigem evident. Man bildet den von den reellen Zahlen und den acht Größen x^i , p_i erzeugten kommutativen Potenzreihenring und definiert in ihm die PK-Bildung durch die Axiome (I) und

$$[x^i, x^k] = 0, \quad [p_i, p_k] = 0, \quad [p_i, x^k] = \delta_i^k \quad (i, k = 0, \dots, 3). \quad (\text{II}')$$

¹ Vgl. z. B. BECKER, R.: Theorie der Elektrizität, 6. Aufl., Bd. II, § 64. Berlin u. Leipzig 1933.

Das KRONECKER-Symbol bezeichnen wir, um die Einheitlichkeit der Schreibweise zu wahren, von nun ab mit δ_i^k . Die Bewegungssaxiome sind gemäß (4.9) gegeben durch

$$x^i(\tau') = e^{\tau'[R^2, \dots]} x^i, \quad p_i(\tau') = e^{\tau'[R^2, \dots]} p_i \quad (i = 0, \dots, 3), \quad (\text{III}')$$

wobei R^2 die Ruhmasse repräsentiert:

$$R^2 = c^2 \sum_{i,k} g^{ik} \left(p_i - \frac{e}{c} \varphi_i \right) \left(p_k - \frac{e}{c} \varphi_k \right).$$

Die Übernahme der HAMILTON-JACOBI-Theorie bedarf keiner Erläuterungen.

3. Die relativistische Quantenmechanik ergibt sich nach dem Vorbild von §1 zwangsläufig. Der relativistische HEISENBERG-Ring hat die Relationen

$$(x^i, x^l) = 0, \quad (p_i, p_l) = 0, \quad (p_i, x^l) = k \delta_i^l \quad (i, l = 0, \dots, 3).$$

Die übrigen Axiome werden aus dem kommutativen Fall übernommen. Das Bewegungssaxiom kann wieder in die Form

$$F(\tau') = e^{(\tau'/k) R^2} F e^{-(\tau'/k) R^2}$$

gebracht werden. Sinngemäß gelten dann auch alle Aussagen aus §1.

4. Das Problem der Elementarteilchen erfährt nun eine zwangsläufige Formulierung. Nach §1 erfolgt die Bewertung der Elemente des HEISENBERG-Ringes durch Eigenwertprobleme; die Eigenwerte eines Elementes sind die Meßwerte der durch das Element repräsentierten physikalischen Größe. Die ein mechanisches Problem kennzeichnende Größe ist nun aber die Ruhmassenfunktion R^2 , bzw. in der SCHRÖDINGER-Darstellung der Operator

$$R^2 = c^2 \sum_{i,l} g^{il} \left(k \frac{\partial}{\partial x^i} - \frac{e}{c} \varphi_i \right) \left(k \frac{\partial}{\partial x^l} - \frac{e}{c} \varphi_l \right), \quad (4.11)$$

der hier dieselbe fundamentale Rolle spielt wie der HAMILTON-Operator in der nichtrelativistischen Quantenmechanik. Das Eigenwertproblem

$$R^2 \psi = (mc^2)^2 \psi \quad (4.11')$$

besagt also, daß die Ruhmasse des durch R^2 charakterisierten Systems den Wert m hat. Zustände (d.h. Funktionen ψ), zu denen ein diskreter Eigenwert gehört, bezeichnen wir als *Elementarteilchen*. [Einige physikalische Eigenschaften der so definierten Elementarteilchen werden in (IV) diskutiert.]

Aus (4.11) ist zu ersehen, daß das Eigenwertspektrum von R^2 durch die Potentiale φ_i bedingt ist. Enthalten die Potentiale z.B. eine Koordinate x^i nicht, oder lassen sie sich durch LORENTZ- oder Eichtransformationen in eine solche Form bringen, so hat R^2 auf jeden Fall ein

kontinuierliches Spektrum¹. Diese Eigenschaft haben aber gerade die wesentlichsten in der Physik gebräuchlichen Potentiale.

Im Falle eines kontinuierlichen Eigenwertspektrums von R^2 führt, wie leicht einzusehen ist², die hier gegebene Theorie zu den Ergebnissen der bisherigen relativistischen Quantenmechanik, stellt also im Grunde nur eine Verfeinerung der nichtrelativistischen Theorie dar. (Dies gilt auch für die noch zu besprechende DIRAC-Theorie.) Andererseits ist es klar, daß von wesentlichem physikalischen Interesse gerade Operatoren R^2 mit diskreten Eigenwertspektren wären; nur in diesen Fällen könnte man die hier gewonnenen theoretischen Einsichten auch praktisch demonstrieren. Es schiene daher die nächstliegende Aufgabe, Operatoren R^2 mit diskreten Spektren aufzufinden. Ein mehr als rein mathematischer Erfolg eines solchen Bemühens ist jedoch aus folgender physikalischer Überlegung heraus fraglich:

Wie bereits erwähnt, wird das Spektrum von R^2 im wesentlichen durch die Wahl der Potentiale φ_i bestimmt. Diese Potentiale charakterisieren ihrerseits elektromagnetische Felder. Hätte man nun bestimmte Potentiale, die zu einem diskreten Spektrum von R^2 führen, so bedeutete dies physikalisch, daß in den zugehörigen elektromagnetischen Feldern nur Teilchen mit bestimmten Ruhmassen existenzfähig wären. Betrachtete man weiterhin diese Felder als äußeren, makroskopischen Ursprungs, so wäre es physikalisch unverständlich, daß nur bestimmte makroskopische Felder diese Eigenschaft haben, während man für ihre Auszeichnung sonst keinen physikalischen Anhaltspunkt hat. Dagegen ist es wohl eine physikalisch zwingende Konsequenz, die genannte Eigenschaft den *Wechselwirkungsfeldern von Teilchen* zuzuschreiben. Die Existenz von Elementarteilchen wäre demnach eine Folge ihrer Wechselwirkung. Es scheint plausibel, daß diese Auffassung unserem physikalischen Einsichtsvermögen am besten entspricht.

§ 5. Relativistische Spintheorie.

Die Theorie des § 4 soll schließlich noch auf Teilchen mit Spin erweitert werden. Wir benutzen dazu die in § 3 entwickelte Methode und dehnen sie auf die Relativitätsmechanik aus. Das naive klassische Bild einer rotierenden starren Kugel ist zwar aus bekannten Gründen nicht in die Relativitätstheorie übertragbar, wohl aber seine in § 3 gegebene kanonische Formulierung, die an keiner Stelle von der Eigenschaft der

¹ Dies ist letztlich dadurch bedingt, daß ein Operator mit diskretem Eigenwertspektrum notwendigerweise zu jeder Erzeugenden des HEISENBERG-Ringes auch die kanonisch-konjugierte Erzeugende enthalten muß.

² Man setzt in (4.11') einfach einen empirisch ermittelten Wert für m ein und beschränkt sich für alles weitere nur noch auf die dazugehörigen Eigenfunktionen ψ . Dies liefert sofort die aus der gewohnten Form der relativistischen Quantenmechanik bekannten Gleichungen.

räumlichen Ausdehnung und der Starrheit des beschriebenen Objektes Gebrauch macht; selbst der letzte (unwesentliche) Hinweis darauf, das Trägheitsmoment Θ , erwies sich als überflüssig. Dagegen werden die kinematischen und dynamischen Züge des Problems in ausreichender Vollständigkeit wiedergegeben. Deren Übertragung in die Relativitätsmechanik steht aber außer Frage, so daß es unnötig erscheint, ausführlicher auf sie einzugehen. Wir begnügen uns daher für den klassischen Teil mit einer skizzenhaften Aufzählung der wesentlichen Schritte.

1. Die klassische Formulierung erfolgt in einem Funktionenbereich, dessen kinematische Grundvariablen x^i, p_i ($i = 0, \dots, 3$) durch Hinzunahme von sechs weiteren Größen

$$s_{ij} = -s_{ji} \quad (i, j = 0, \dots, 3)$$

vermehrt werden, welche die Klammerrelationen erfüllen¹:

$$\left. \begin{aligned} [s_{ij}, s_{jn}] &= -s_{in} \quad (j = 1, 2, 3), & [s_{io}, s_{on}] &= s_{in}, \\ [s_{ij}, s_{ln}] &= 0, & \text{wenn } i, j, l, n &\text{verschiedenen oder paarweise gleich} \\ [x^i, s_{in}] &= 0, & [p_i, s_{ln}] &= 0: \quad (i, l, n = 0, \dots, 3). \end{aligned} \right\} \quad (5.1)$$

Dieser Bereich bildet ein P -System. In dynamischer Hinsicht tritt an Stelle der HAMILTON-Funktion (3.3) die Ruhmassenfunktion

$$R^2 = c^2 \sum_{i,j} g^{ij} \left(p_i - \frac{e}{c} \varphi_i \right) \left(p_j - \frac{e}{c} \varphi_j \right) - c^2 \beta \sum_{l,n} s_{ln} F^{ln}. \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnet F^{ln} in gewohnter Weise die kontravarianten Komponenten des MAXWELLSCHEN Feldtensors (4.3), während die Konstante β die dynamischen Wirkungen des Dralls vermittelt. Die Bewegungsgleichungen lauten entsprechend (4.9), (4.10)

$$\frac{dW}{d\tau'} = [R^2, W], \quad W = W(x^i, p_i, s_{ij}). \quad (5.3)$$

Aus (5.3) und (5.2) ergeben sich nach kurzer Rechnung die Bewegungsgleichungen in der MINKOWSKISCHEN Form (u_i ist die Vierergeschwindigkeit)

$$m \frac{du_i}{d\tau} = \frac{e}{c} \sum_j F_{ij} u^j - \frac{\beta}{2m} \frac{e}{c} \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\sum_{l,n} s_{ln} F^{ln} \right) \quad (i = 0, \dots, 3). \quad (5.4)$$

¹ Diese ergeben sich sofort, wenn man wieder die PK-Relationen der Funktionen

$$s_{ij} = \xi_i \pi_j - \xi_j \pi_i$$

eines (fiktiven) kanonischen Variablensystems ξ_i, π_i ($i = 0, \dots, 3$) bildet:

$$[s_{ij}, s_{ln}] = s_{in} g_{jl} + s_{jl} g_{in} + s_{nj} g_{il} + s_{li} g_{jn}.$$

Die Klammerbildungen (5.1) sind damit identisch. Daß eine derartige Erweiterung des kinematischen Größenbereiches geeignet (und in gewisser Hinsicht zwingend) ist, den Spin relativistisch zu beschreiben, erkannte bereits FRENKEL: Z. Physik **37**, 243 (1926).

Diese Gleichung läßt sofort den Zusammenhang zwischen der hier auftretenden Konstanten β und der Konstanten α erkennen, welche in der nichtrelativistischen Theorie die Proportionalität zwischen Drehimpuls der Rotation und magnetischem Moment beschreibt

$$\alpha = \frac{\beta}{m}. \quad (5.4')$$

Dabei ist m der Wert der Ruhmasse. Diese Beziehung bleibt auch in der Quantenmechanik richtig, nur ist dann unter m der *Eigenwert* (bzw. der *Erwartungswert*) der Ruhmasse zu verstehen.

Die HAMILTON-JACOBI-Theorie läßt sich schließlich wie in Analogie zur Schlußweise von Anhang 3 leicht zu zeigen ist¹, auch in obigem P -System vollständig durchführen.

Die axiomatische Beschreibung der eben skizzierten Theorie ist so offensichtlich, daß es sich erübrigt, näher auf sie einzugehen.

2. Ringe mit der Klammerbildung (I), (II') und (5.1) bilden nun den Gegenstand der nächsten Frage. Ausgehend vom freien Ring mit den nicht-kommutativen Erzeugenden x^i , p_i , s_{ij} sucht man wieder nach homomorphen Abbildungen, in denen die Klammerbildung widerspruchsfrei erklärbar ist. Die Anwendung der Schlußweise von § 3,3, die auf den vorliegenden Fall wörtlich übertragen werden kann, liefert die Relationen

$$\left. \begin{aligned} (x^i, x^j) &= (p_i, p_j) = (x^i, s_{jl}) = (p_i, s_{jl}) = 0, & (p_i, x^j) &= \hbar \delta_i^j \\ (s_{ij}, s_{jn}) &= -\hbar s_{in} \quad (j = 1, 2, 3), & (s_{i0}, s_{0n}) &= \hbar s_{in} \\ (s_{ij}, s_{ln}) &= 0, & \text{wenn } i, j, l, n &\text{verschieden.} \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

Der hierdurch definierte Ring \mathfrak{G}_R besitzt den von x_i , p_i erzeugten relativistischen HEISENBERG-Ring sowie den von s_{ij} ($i, j = 0, \dots, 3$) erzeugten Ring \mathfrak{S}_R als Unterring. Es interessieren weiter Homomorphismen von \mathfrak{G}_R mit Erhaltung der Klammerbildung. Zur Bestimmung der zugehörigen Ideale genügt es wieder, sich auf den Ring \mathfrak{S}_R zu beschränken; denn da \mathfrak{G}_R sich als HEISENBERG-Ring mit \mathfrak{S}_R als Koeffizientenbereich auffassen läßt, ergibt sich durch Anwendung der Schlußweise von Anhang 1, daß die fraglichen Ideale in \mathfrak{G}_R durch Ideale von \mathfrak{S}_R

¹ Dazu genügt der Hinweis, daß obiges P -System mindestens zwei ausgezeichnete Funktionen besitzt; man bestätigt, daß

$$\begin{aligned} S_1 &= s_{12}^2 + s_{13}^2 + s_{23}^2 - s_{10}^2 - s_{20}^2 - s_{30}^2 \\ S_2 &= s_{12}s_{30} - s_{13}s_{20} + s_{23}s_{10}. \end{aligned}$$

solche sind. Die Berücksichtigung der Tatsache, daß sich das P -System überdies in ein kanonisches System von acht Variablenpaaren einbetten läßt, liefert dann ohne Schwierigkeit die erforderlichen Existenzsätze.

erzeugt werden. Wir denken uns endlich im folgenden den Homomorphismus, der k auf eine imaginäre Zahl ($h\ i$) abbildet, bereits ausgeführt.

Es bleibt somit die Aufgabe, in \mathfrak{S}_R Ideale zu bestimmen, die einen geeigneten Homomorphismus von \mathfrak{S}_R vermitteln. Dabei tritt hier eine eigentümliche Schwierigkeit auf, die in den früheren Fällen keine Parallele besitzt: Bisher waren „geeignete“ Homomorphismen dadurch definiert, daß sie Abbildungen in *einfache* Ringe bewirkten. Dabei gingen wir gar nicht auf die Frage ein, ob bei derartigen Abbildungen nicht wesentliche Eigenschaften des ursprünglichen Ringes verloren gehen können. In der nicht-relativistischen Theorie bestand im Gegensatz zum vorliegenden Fall kein akuter Anlaß zu dieser Frage. Es handelt sich dabei um folgende zwei Eigenschaften:

A. Der Ring \mathfrak{S}_R gestattet, wie man aus (5.5) ersieht, nicht nur die eigentlichen LORENTZ-Transformationen, sondern auch die Raumspiegelungen, welche durch die Transformationen

$$s_{ij} \rightarrow s_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad s_{i0} \rightarrow -s_{i0} \quad (5.6)$$

repräsentiert werden.

B. Der in § 1,3 erwähnte Antiautomorphismus des HEISENBERG-Ringes gilt auch in \mathfrak{G}_R . Bei ihm wird:

1. Der Körper der reellen Zahlen elementweise festgelassen.
2. Jedem Element f ein Element f^+ zugeordnet, wobei

$$(f^+ + g)^+ = f^+ + g^+, \quad (x^i)^+ = x^i, \quad s_{ij}^+ = s_{ij}, \\ (f \cdot g)^+ = g^+ f^+, \quad p_i^+ = p_i.$$

Wie man sieht, wird k in $-k$, d.h. nach obiger Verabredung i in $-i$ übergeführt.

Beide Eigenschaften A. und B. gehen bei Homomorphismen von \mathfrak{S}_R auf *einfache* Ringe verloren. Zum Beweis dieser Behauptung führen wir in \mathfrak{S}_R (dessen Koeffizientenbereich ja der komplexe Zahlkörper ist) neue Erzeugende ein, die aus den s_{ij} durch folgende Linearkombination hervorgehen:

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{2} (s_{23} + i s_{10}), & \bar{s}_1 &= \frac{1}{2} (s_{23} - i s_{10}) \\ s_2 &= -\frac{1}{2} (s_{13} - i s_{20}), & \bar{s}_2 &= -\frac{1}{2} (s_{13} + i s_{20}) \\ s_3 &= \frac{1}{2} (s_{12} + i s_{30}), & \bar{s}_3 &= \frac{1}{2} (s_{12} - i s_{30}). \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

Wie man leicht nachrechnet, nehmen in ihnen die Relationen (5.5) die Form an

$$(s_i, s_j) = k s_l, \quad (\bar{s}_i, \bar{s}_j) = k^- l \quad (i, j, l = \text{zykl. Permutation von } 123) \\ (s_i, \bar{s}_j) = 0 \quad (i, j = 1, 2, 3).$$

Dies sind aber die aus § 2, 3 bekannten Relationen des Ringes \mathfrak{S} . \mathfrak{S}_R enthält also zwei isomorphe Ringe \mathfrak{S} und $\bar{\mathfrak{S}}$ (hier als Ringe ohne Element betrachtet), die von s_i bzw. \bar{s}_i ($i=1, 2, 3$) erzeugt werden und untereinander kommutieren. Wird nun \mathfrak{S}_R homomorph auf einen einfachen Ring \mathfrak{S}'_R abgebildet, so müssen auch \mathfrak{S} und $\bar{\mathfrak{S}}$ auf einfache Unterlinge \mathfrak{S}' und $\bar{\mathfrak{S}}'$ von \mathfrak{S}'_R abgebildet werden. Dies erfordert aber, daß entweder \mathfrak{S}' oder $\bar{\mathfrak{S}}'$ gleich Null ist, denn anderenfalls erzeugten sie echte Ideale in \mathfrak{S}'_R . Damit haben wir den

Satz: Die einfachen homomorphen Bilder von \mathfrak{S}_R sind isomorph zu den einfachen Abbildungen von \mathfrak{S} .

Bei den Homomorphismen von \mathfrak{S}_R auf einfache Ringe werden also entweder

$$s_i \rightarrow 0 \quad \text{oder} \quad \bar{s}_i \rightarrow 0$$

abgebildet. Andererseits führen aber sowohl die Transformationen (5.6)¹ als auch die Antiautomorphismen B, wie man aus (5.1) ersieht, s_i in \bar{s}_j über.

Damit ist klar, daß die einfachen homomorphen Bilder von \mathfrak{S}_R die Eigenschaften A und B des Ringes \mathfrak{S}_R nicht besitzen und daß andererseits die Erhaltung dieser Eigenschaften zur Aufgabe der Einfachheitsforderung zwingt. Es ist jedoch naheliegend, diese Forderung möglichst wenig zu lockern und solche homomorphen Abbildungen von \mathfrak{S}_R zu bestimmen, die nur zwei Ideale enthalten, welche sich bei den Transformationen (5.6) und den Antiautomorphismus B untereinander vertauschen.

Wir wollen uns auch hier auf das für physikalische Zwecke wesentlichste Beispiel eines solchen Homomorphismus von \mathfrak{S}_R beschränken. Er wird von dem Ideal $\mathfrak{I}_{R, \frac{1}{2}}$ vermittelt, das seinerseits z.B. aus dem Element

$$s_{23}^2 + \frac{k^2}{4}$$

erzeugt werden kann. Analog zu der in Anhang 4 demonstrierten Schlußweise läßt sich wiederum leicht zeigen, daß der Restklassenring $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}} = \mathfrak{S}_R / \mathfrak{I}_{R, \frac{1}{2}}$ ein hyperkomplexes System ist, dessen Relationen mit der Substitution

$$s_{ij} = \frac{k}{2} \sigma_{ij}, \quad (5.8)$$

die Form annehmen:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij} \sigma_{jn} + \sigma_{jn} \sigma_{ij} &= 0 \quad (i \neq n), & \sigma_{ij}^2 &= -1 \quad (i, j = 1, 2, 3), & \sigma_{io}^2 &= 1 \\ \sigma_{ij} \sigma_{jn} &= -\sigma_{in} \quad (j = 1, 2, 3), & \sigma_{io} \sigma_{on} &= \sigma_{in} \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

¹ Aus (5.7) ist übrigens zu ersehen, daß in \mathfrak{S}_R die Ersetzung $i \rightarrow -i$ der Spiegelung (5.6) äquivalent ist.

Der durch $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}}$ bestimmte Ring $\mathfrak{G}_{R, \frac{1}{2}}$ ist der kinematische Größenbereich zur relativistischen Beschreibung von Teilchen mit dem Spin $\hbar/2$.

3. *Der DIRAC-Ring.* Das hyperkomplexe System $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}}$ läßt sich nun nach DIRAC auch als bestimmter Unterring eines anderen hyperkomplexen Systems \mathfrak{D} kennzeichnen, das von vier Größen γ_i ($i=0, \dots, 3$) erzeugt wird, welche die Relationen erfüllen

$$\gamma_i \gamma_j + \gamma_j \gamma_i = 2g_{ij} \quad (i, j = 0, \dots, 3). \quad (5.10)$$

Dabei ist g_{ij} durch (4.2) definiert. Betrachtet man nämlich die Produkte $\gamma_i \gamma_j$ ($i \neq j$), so ist aus (5.10) zu ersehen, daß diese Produkte genau die Relationen (5.9) erfüllen, d. h. der von ihnen in \mathfrak{D} erzeugte Unterring ist zu $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}}$ isomorph. Wir identifizieren ihn einfach mit $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}}$, indem wir

$$\sigma_{ij} = \gamma_i \gamma_j \quad (i \neq j) \quad (5.11)$$

setzen. Das hyperkomplexe System \mathfrak{D} kann also als eine bestimmte Erweiterung von $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}}$ betrachtet werden, durch die $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}}$ in ein einfaches System (denn \mathfrak{D} ist einfach) eingebettet wird.

Da der Ring $\mathfrak{G}_{R, \frac{1}{2}}$ ein HEISENBERG-Ring mit $\mathfrak{S}_{R, \frac{1}{2}}$ als Koeffizientenbereich ist, kann man schließlich auch einen Ring $\mathfrak{G}_{\mathfrak{D}}$ bilden, indem man \mathfrak{D} als Koeffizientenbereich für einen HEISENBERG-Ring verwendet. $\mathfrak{G}_{\mathfrak{D}}$ wollen wir als DIRAC-Ring bezeichnen. Er enthält den Ring $\mathfrak{G}_{R, \frac{1}{2}}$.

4. *Die Übertragung in die Quantenmechanik* bietet keine neuen Probleme. Zunächst wird der DIRAC-Ring in gewohnter Weise zu einem Potenzreihenring erweitert, der mit $\mathfrak{G}'_{\mathfrak{D}}$ bezeichnet wird. Wie bereits erwähnt, genügte zwar zur Beschreibung der *mechanischen* Eigenschaften von Teilchen mit dem Spin $\hbar/2$ eine entsprechende Erweiterung von $\mathfrak{G}_{R, \frac{1}{2}}$, aber da diese im DIRAC-Ring enthalten ist, bedarf sie keiner besonderen Behandlung. Die Ruhmassenfunktion des mechanischen Problems lautet gemäß (5.2) unter Berücksichtigung von (5.8) und (5.11)

$$R^2 = c^2 \sum_{i,j} g^{ij} \left(p_i - \frac{e}{c} \varphi_i \right) \left(p_j - \frac{e}{c} \varphi_j \right) - \frac{c^2 \beta \hbar}{2} \sum_{l,n} \gamma_l \gamma_n F^{ln}. \quad (5.12)$$

Das Bewegungsgesetz nimmt die Form an

$$W(\tau') = e^{(\tau'/\hbar) R^2} W e^{-(\tau'/\hbar) R^2}, \quad (5.13)$$

wobei W ein beliebiges Element aus $\mathfrak{G}'_{\mathfrak{D}}$ ist.

Die Bewertung der Elemente $F = F(x^i, p_i, \gamma_i)$ aus $\mathfrak{G}'_{\mathfrak{D}}$ erfolgt wieder durch Eigenwertprobleme

$$F\varphi(x^i, p_i, \gamma_i) = f\varphi(x^i, p_i, \gamma_i),$$

die sich mit Hilfe der Methode von § 1,5 in die SCHRÖDINGERSche Form bringen lassen:

$$F\left(x^i, \hbar \frac{\partial}{\partial x^i}, \gamma_i\right) \psi(x^i, \gamma_i) = f\psi(x^i, \gamma_i).$$

Die Funktionen ψ hängen dabei von x^i und γ_i ab. Es ist bekannt, daß Eigenwertprobleme in einem derartigen [durch (5.10) definierten] hyperkomplexen System äquivalent sind mit denjenigen der gewohnten Matrizendarstellung der DIRAC-Theorie¹. Es tritt hier nur insofern eine inhaltliche Änderung gegenüber der DIRAC-Theorie ein, als der Grundoperator nicht die Energie sondern die Ruhmasse repräsentiert; dies würde indessen, ebenso wie in der Theorie ohne Spin, wesentliche Änderungen nur für den Fall eines diskreten Ruhmassenspektrums mit sich bringen.

5. *Physikalische Folgerungen.* Die angegebene Darstellung der relativistischen Spintheorie macht über die zu beschreibenden Teilchen vom Spin $\hbar/2$ nur die Voraussetzung, daß sie eine elektrische Ladung e (die eventuell sogar Null sein kann) und ein magnetisches Moment besitzen, dessen Größe über den Faktor β mit dem Spin in einer Weise gekoppelt ist, die aus (5.4') zu ersehen ist. Im übrigen sind aber e und β in ihren Werten prinzipiell frei wählbar, d.h. sie sind phänomenologische Konstanten der Theorie. Von seiten der *Mechanik* kann grundsätzlich kein weiterer Aufschluß erwartet werden.

Soweit man also die Möglichkeit von diskreten Spektren des Ruhmasseoperators (5.12) außer acht läßt, so daß man die Ruhmasse ebenfalls als phänomenologische Konstante betrachten kann, scheint kein Grund vorzuliegen, die Gültigkeit der Theorie von vornherein nur auf bestimmte Arten von Teilchen mit dem Spin $\hbar/2$ (wie z.B. Elektronen) zu beschränken. Abgesehen von der Ruhmasse wird dabei die Art der Teilchen durch die Werte von e und β charakterisiert. Die relativistische Quantenmechanik des Protons z.B. unterschiede sich von der des Elektrons demnach nur dadurch, daß in dem zugehörigen Ruhmasseoperator die Konstante β einen anderen Wert hätte als im Fall des Elektrons².

Wie bereits oben erwähnt, läßt sich die Quantenmechanik eines Teilchens mit dem Spin $\hbar/2$ eigentlich schon in einem Unterring des DIRAC-Ringes formulieren, nämlich in demjenigen, der nur Produkte mit einer geraden Anzahl von γ -Faktoren enthält. Infolgedessen hat die Erweiterung zum DIRAC-Ring bisher rein formal-mathematischen Charakter; es ist nicht einmal zu ersehen, ob die dadurch eingeführten Größen γ_i überhaupt als Repräsentanten irgendeiner physikalischen Größe angesehen werden können.

¹ Vgl. SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., Bd. II, 4. Kap. Braunschweig 1939. Die dort benutzten Reduktionsprozesse lassen sich algebraisch sehr durchsichtig als Übergänge zu minimalen Links- und Rechtsidealen kennzeichnen.

² Eine analoge Erweiterung der DIRAC-Gleichung für Teilchen mit beliebigem magnetischem Moment hat PAULI (Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/1, Kap. 2) angegeben.

Diese Frage kann man indessen dadurch zu beantworten versuchen, daß man das Bewegungsgesetz der γ_i aufstellt und nach klassischen physikalischen Größen fragt, die ein analoges Gesetz befolgen. Zunächst ergibt sich aus (5.12) und (5.13) die Gleichung

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau'} = -\frac{c^2\beta}{2} \sum_{l,n} (\gamma_l \gamma_n, \gamma_i) F^{ln},$$

welche durch Anwendung der Relationen (5.10) umgeformt werden kann in

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau'} = +2c^2\beta \sum_{l,n} g_{il} F^{ln} \gamma_n.$$

Unter Benutzung der Beziehung (4.10) entspricht den γ_i also eine klassische Größe mit den (kovarianten) Komponenten ω_i , die den Gleichungen genügen

$$\eta \frac{d\omega_i}{d\tau} = \frac{1}{c} \sum_k F_{ik} \omega^k, \quad (5.13)$$

wobei η eine Größe der Dimension: Masse/Ladung ist. Hier ist speziell

$$\eta = \frac{m}{e\beta}. \quad (5.14)$$

Zunächst scheint ein Vergleich von (5.13) mit der MINKOWSKI-Gleichung (4.1) nahezulegen, ω_i die Bedeutung der Vierergeschwindigkeit zu geben. Dies ist jedoch nicht möglich, da die Vierergeschwindigkeit eines Teilchens mit magnetischem Moment Gl. (5.4) befriedigt. Gl. (5.13) kann dagegen auch als „Bewegungsgleichung“ einer Viererstromdichte in einem äußeren Feld F_{ik} aufgefaßt werden: Auf der rechten Seite von (5.13) steht die auf einen solchen Strom ausgeübte Viererkraftdichte, die linke Seite gibt die dadurch bewirkte raum-zeitliche Änderung des Stromes wieder, wobei die Invariante η als Quotient aus einer mit dem Strom verknüpft gedachten Massen- und Ladungsdichte aufgefaßt werden kann. Die Weltlinie, längs der differenziert wird, ist jeweils durch die lokale Stromrichtung definiert.

Die Größen γ_i können also als Repräsentanten einer physikalischen Größe, nämlich eines Viererstromes aufgefaßt werden, bei welchem der Quotient aus einer mit ihm verknüpften Massen- und Ladungsdichte den konstanten Wert (5.14) hat. Dieser Strom ist wohl zu unterscheiden von demjenigen, der durch Teilchen mit der Masse m , der Ladung e und einem (beliebigen) magnetischen Moment dargestellt wird; bei diesem ist der Quotient aus Massen- und Ladungsdichte stets m/e . Infolgedessen können diese beiden Ströme nur dann identifiziert werden, wenn

$$\beta = \frac{e}{c} \quad (5.15)$$

ist. Dieser Fall definiert aber gerade die DIRACsche Theorie des Elektrons. In ihr läßt sich also den Grundgrößen γ_i des DIRAC-Ringes eine anschauliche physikalische Bedeutung zuschreiben. Die DIRAC-Erweiterung kann somit physikalisch als Erweiterung des *mechanischen* Größenbereiches durch Einbeziehung einer *elektrodynamischen* Größe (nämlich des Stromes) interpretiert werden. In den bekannten Darstellungen der DIRAC-Theorie wird die Interpretation der γ_i als Stromkomponenten mit dem Hinweis auf einen Erhaltungssatz motiviert; dieses Verfahren ist jedoch weniger zwingend, da bekanntlich auch für den Konvektions- und Polarisationsanteil des DIRAC-Stromes Erhaltungssätze gelten¹.

Mit dem Wert (5.15) für β gestattet der Ruhmasseoperator im DIRAC-Ring die bekannte Darstellung als Quadrat der Größe

$$R = c \sum_{i,j} g^{ij} \gamma_i \left(p_j - \frac{e}{c} \varphi_j \right). \quad (5.16)$$

Es ist klar, daß sich die Eigenwertprobleme statt mit R^2 auch mit R formulieren lassen und daß dadurch strukturell nichts Wesentliches geändert wird. Problematisch wird dagegen die *physikalische Interpretation* der Eigenwerte, für die nun Vorzeichenfragen ins Spiel kommen, wie dies von den negativen Energiezuständen der DIRACschen Theorie her bekannt ist. Die entwickelte Theorie, die auf der axiomatischen Verschärfung des BOHRschen Korrespondenzprinzips für die *Mechanik* beruht, ist nicht imstande, darüber Auskunft zu geben. Denn der unter dieses Korrespondenzprinzip fallende Größenbereich ist nur der Unter-ring $\mathfrak{O}_{R, \frac{1}{2}}$ des DIRAC-Ringes, während die DIRAC-Erweiterung von diesem Standpunkt aus nur als eine mathematische Zweckmäßigkeit erscheint. Daran ändert im Prinzip auch die Tatsache nichts, daß man den Grundgrößen γ_i des DIRAC-Ringes eine physikalische Bedeutung zuschreiben kann. Daraus läßt sich lediglich der Schluß ziehen, daß man zwar der formalen DIRAC-Erweiterung in gewisser Hinsicht eine physikalische Bedeutung zuschreiben kann, daß aber die Frage nach *physikalischen Bedingungen*, die *notwendig* zur DIRAC-Erweiterung führen, auch weiterhin ungeklärt bleibt. Infolgedessen ist auch der physikalische Sinn der Eigenwertprobleme der „linearisierten“ Operatoren im DIRAC-Ring von der Mechanik aus nicht erkennbar.

In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß sich im Gegensatz zu den Eigenwertproblemen, in den *Bewegungsgleichungen* die Ruhmassefunktion (5.12) *nicht durch den linearen Operator* (5.16) ersetzen läßt. Denn abgesehen davon, daß ein derartiges Vorgehen zu recht bedenklichen physikalischen Konsequenzen führte, würde es auch ganz wesentliche mathematische Strukturzüge der Theorie in Mitleidenenschaft ziehen. Zunächst würde man damit die kanonischen Gleichungen

¹ Vgl. GORDON, W.: Z. Physik **50**, 630 (1928).

in zwei unabhängige (nichtgekoppelte) Systeme spalten, ein Vorgang, der einmal die Integrationstheorie dieser Gleichungen inhaltlich illusorisch machte und zum anderen dem physikalischen Sinn eines kanonischen Gleichungssystems als Ausdruck der Grundeigenschaft der Mechanik, Bewegungsvorgänge durch Differentialgleichungen zweiter Ordnung zu beschreiben, völlig zuwider liefe. Auch das Argument, die Zerlegung von R^2 in zwei Faktoren (5.16) entspräche dem Übergang von R^2 zur Wurzel (4.5), ist nicht stichhaltig und berührt nur eine allzu formale Seite des Problems; denn man überzeugt sich sofort, daß die *strukturelle Funktion der Wurzel* (4.5) in den kanonischen Gleichungen (4.4) wesentlich in ihrer *Eigenschaft gegenüber der Differentiation* liegt, durch welche gerade eine *Kopplung, des kanonischen Gleichungssystems* bewirkt wird — diese Eigenschaft hat aber die „Wurzel“ (5.16) keineswegs.

Dies sind nur die augenfälligsten Argumente für unsere Behauptung, die im übrigen ihre Richtigkeit besonders deutlich bei dem Versuch offenbaren würde, die ganze Theorie mit der Funktion (5.16) an Stelle von R^2 durchzuführen. Es scheint jedoch unangebracht, diesen Versuch hier wirklich zu demonstrieren.

Die hier entwickelte Theorie liefert auch keine „Zitterbewegung“ des Elektrons. Dies folgt (wie in § 2,2 bereits erwähnt) daraus, daß der Übergang von dem invarianten kanonischen Gleichungssystem zu kanonischen Gleichungen der Form (4.7') kein Homomorphismus mit Erhaltung der Klammerbildung ist. Infolgedessen ist er im quantenmechanischen *Operatorenbereich* gar nicht durchführbar, sondern höchstens im Bereich der Erwartungswerte. In diesem macht sich die Zitterbewegung jedoch nicht bemerkbar.

Zum Schluß sei noch einmal betont, daß die meisten hier ausgesprochenen Folgerungen Konsequenzen der entwickelten Theorie sind, also letzten Endes nur in der Akzeptierung der eingangs angegebenen Verschärfung des BOHRschen Korrespondenzprinzips ihre Rechtfertigung finden.

Anhang.

1. Zu § 1, 3.

Ein PK-Ideal \mathfrak{J} ist dadurch definiert, daß für jedes $f \in \mathfrak{F}_H$ und jedes $g \in \mathfrak{J}$ auch $[f, g] \in \mathfrak{J}$ ist. Gleichwertig mit dieser Definition ist, wie man sofort sieht, die folgende: \mathfrak{J} ist dann, und nur dann, ein PK-Ideal, wenn für jedes $g \in \mathfrak{J}$ auch

$$[x_i, g] \in \mathfrak{J} \quad \text{und} \quad [p_i, g] \in \mathfrak{J} \quad (i = 1, \dots, n).$$

Im HEISENBERG-Ring gilt nun

$$[x_i, g] = -\frac{\partial g}{\partial p_i}, \quad [p_i, g] = \frac{\partial g}{\partial x^i}.$$

Die Bedingung für ein PK-Ideal lautet also einfach, daß mit jedem Element auch alle seine Ableitungen im Ideal liegen müssen.

In \mathfrak{F}_H lassen sich alle Elemente eindeutig in die geordnete Form, die *Normalform*

$$\alpha_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n} x_1^{\varepsilon_1} \dots x_n^{\varepsilon_n} p_1^{\eta_1} \dots p_n^{\eta_n}$$

bringen, wobei die Koeffizienten $\alpha_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}$ Elemente aus dem Integritätsbereich $\mathfrak{R} = K[k]$ sind. (K ist der reelle Zahlkörper.)

\mathfrak{R} enthält alle Konstanzelemente von \mathfrak{F}_H , d. h. diejenigen Elemente aus \mathfrak{F}_H , deren sämtliche Ableitungen verschwinden¹.

Wir beweisen zunächst folgenden

Hilfssatz: Ist f ein Element eines PK-Ideals \mathfrak{F} , so liegen auch alle Koeffizienten $\alpha_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}$ der Normalform von f in \mathfrak{F} .

f sei in seine Normalform gebracht, die wir uns weiter nach homogenen Bestandteilen f_μ geordnet denken

$$f = \sum_{\mu=0}^m f_\mu.$$

Die f_μ enthalten dabei nur Glieder der Dimension μ . (Dimension = Summe aller Exponenten.) m sei die höchste vorkommende Dimension. Bezeichnen wir mit $D_{\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n}^{(\mu)}$ die Differentialoperationen

$$D_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}^{(\mu)} = \frac{\partial^{\varepsilon_1}}{\partial x_1^{\varepsilon_1}} \dots \frac{\partial^{\varepsilon_n}}{\partial x_n^{\varepsilon_n}} \frac{\partial^{\eta_1}}{\partial p_1^{\eta_1}} \dots \frac{\partial^{\eta_n}}{\partial p_n^{\eta_n}} \quad (\varepsilon_1 + \dots + \eta_n = \mu),$$

so gilt

$$D_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}^{(m)} f_m = \varepsilon_1! \dots \varepsilon_n! \eta_1! \dots \eta_n! \alpha_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n},$$

während

$$D_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}^{(m)} f_\mu = 0 \quad \text{für} \quad \mu < m.$$

Damit ist auch

$$D_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}^{(m)} f = \varepsilon_1! \dots \varepsilon_n! \eta_1! \dots \eta_n! \alpha_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}.$$

Da \mathfrak{F} ein PK-Ideal ist, liegen also auch alle Koeffizienten der Glieder m -ter Dimension in \mathfrak{F} , und damit auch f_m . Wir bilden weiter

$$f' = f - f_m = \sum_{\mu=0}^{m-1} f_\mu,$$

das ebenfalls in \mathfrak{F} liegt, und wiederholen den gleichen Prozeß mit den Operationen $D_{\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n \eta_1 \dots \eta_n}^{(m-1)}$. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens ist der Beweis erbracht.

Nun sei \mathfrak{F} ein PK-Ideal in \mathfrak{F}_H . Wir bilden den Durchschnitt

$$\mathfrak{F} \cap \mathfrak{R} = \mathfrak{F}',$$

der also alle Konstanzelemente von \mathfrak{F} enthält. \mathfrak{F}' ist ein Ideal in \mathfrak{R} . \mathfrak{R} ist aber ein kommutativer Polynomring in einer Unbestimmten k über dem Körper K und damit Hauptidealring. \mathfrak{F}' läßt sich somit von einem Element $q \in \mathfrak{R}$ erzeugen. Wir bilden weiter das von q erzeugte (zweiseitige) Ideal \mathfrak{F}'' in \mathfrak{F}_H . Dann gilt

$$\mathfrak{F}' \subset \mathfrak{F}'' \subseteq \mathfrak{F}.$$

¹ Vgl. FALK, G.: Math. Ann. **124**, 482 (1952). Im vorliegenden Fall läßt sich die Behauptung auch direkt verifizieren.

\mathfrak{J}'' ist seinerseits auch ein PK-Ideal, da es von einem Konstanzelement $\rho \in \mathfrak{A}$ erzeugt wird [vgl. (III)]. Wir behaupten, daß

$$\mathfrak{J}'' = \mathfrak{J}.$$

Sei nämlich f ein beliebiges Element aus \mathfrak{J} , so liegen nach obigem Hilfssatz auch alle Koeffizienten der Normalform von f in \mathfrak{J} . Diese Koeffizienten sind aber Elemente aus \mathfrak{A} und gehören somit dem Durchschnitt \mathfrak{J}' und deshalb auch \mathfrak{J}'' an. Folglich liegt auch f in \mathfrak{J}'' . Wir haben also den

Satz: Jedes PK-Ideal in \mathfrak{J}_H wird von einem Element aus $\mathfrak{K} = K[k]$ erzeugt.

2. Zu § 3, 1.

Der Beweis werde unter Einschluß des nicht-kommutativen Falles (HEISENBERG-Ring) geführt. Es seien wieder

$$l_1 = x_3 p_2 - x_2 p_3, \quad \text{usw.}$$

Wir betrachten die Automorphismen

$$x'_k = e^{\varepsilon [l_1, \dots]} x_k, \quad p'_k = e^{\varepsilon [l_1, \dots]} p_k. \quad (1)$$

wobei ε eine beliebige reelle Zahl sei. Da

$$\begin{aligned} [l_1, x_1] &= 0, & [l_1, x_2] &= x_3, & [l_1, x_3] &= -x_2, \\ [l_1, p_1] &= 0, & [l_1, p_2] &= p_3, & [l_1, p_3] &= -p_2 \end{aligned}$$

ist, folgt aus (1) durch Aufsummieren der entsprechenden Potenzreihen

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= x_1 \\ x'_2 &= x_2 \cos \varepsilon + x_3 \sin \varepsilon \\ x'_3 &= -x_2 \sin \varepsilon + x_3 \cos \varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

und entsprechend für p'_k . Die Transformation (1) stellt also im x -Raum eine Drehung um die x_1 -Achse mit dem Winkel ε dar. (Ebenso im p -Raum eine Drehung um die p_1 -Achse.) Ebenso vermitteln die Automorphismen

$$e^{\eta [l_2, \dots]} \quad \text{und} \quad e^{\xi [l_3, \dots]}.$$

Drehungen um die beiden anderen Achsen mit den bzw. Winkeln η und ξ .

Nun seien U_i Größen (des kommutativen oder HEISENBERG-Ringes), die sich bei Drehungen wie die x_i bzw. p_i transformieren, für die also nach (2) gilt

$$U'_1 = U_1, \quad U'_2 = U_2 \cos \varepsilon + U_3 \sin \varepsilon, \quad U'_3 = -U_2 \sin \varepsilon + U_3 \cos \varepsilon. \quad (3)$$

Andererseits ist nach (1)

$$U'_k = e^{\varepsilon [l_1, \dots]} U_k = U_k + \frac{\varepsilon}{1!} [l_1, U_k] + \frac{\varepsilon^2}{2!} [l_1, [l_1, U_k]] + \dots \quad (4)$$

Da (3) und (4) identisch in ε gelten, folgen die Relationen

$$[l_1, U_1] = 0, \quad [l_1, U_2] = U_3, \quad [l_1, U_3] = -U_2.$$

Analoge Relationen ergeben sich für l_2 und l_3 . Für eine Invariante R gegenüber Drehungen folgt insbesondere

$$[l_k, R] = 0 \quad (k = 1, 2, 3).$$

3. Zu § 3, 1.

Die Theorie der P -Systeme stammt von S. LIE, in dessen Terminologie sie Funktionengruppen genannt werden. Der Beweis der in § 3, 1 ausgesprochenen Behauptung erfordert lediglich, sich auf gewisse der LIESCHEN Ergebnisse zu stützen, die hier einfach referiert werden¹.

§ Sei ein P -System, das von den m Funktionen K_1, \dots, K_m gebildet wird. Dann sind alle PK

$$[K_i, K_j] = f_{ij}(K_1, \dots, K_m) \quad (i, j = 1, \dots, m)$$

als Funktionen f_{ij} der K_1, \dots, K_m ausdrückbar. *Ausgezeichnete* Funktionen in \mathfrak{P} sind solche, die mit allen Elementen von \mathfrak{P} in Involution liegen. Ist a die Anzahl dieser ausgezeichneten Funktionen (dies ist so zu verstehen, daß jede andere ausgezeichnete Funktion sich als Funktion dieser a ausdrücken läßt), so hat man in den Zahlen m , der *Ordnung* von \mathfrak{P} , und a die einzigen invarianten Bestimmungsstücke von \mathfrak{P} in der Hand: Zwei P -Systeme von gleicher Ordnung m und mit gleichem a sind ineinander transformierbar. Es gilt weiter stets die Relation

$$m = a + 2r, \quad (1)$$

wobei r eine ganze Zahl oder Null ist. $r = 0$ definiert die sog. *Involutionssysteme*. Es läßt sich jedes P -System in die *kanonische Form*

$$\{X_1, \dots, X_r, P_1, \dots, P_r, X_{r+1}, \dots, X_{r+a}\}$$

mit den PK-Relationen

$$\begin{aligned} [X_i, X_k] &= 0, & [P_i, P_k] &= 0, & [P_i, X_k] &= \delta_{ik} & (i, k = 1, \dots, r) \\ [X_i, X_l] &= 0, & [P_i, X_l] &= 0, & (i = 1, \dots, r; l = r+1, \dots, r+a) \end{aligned}$$

bringen. Jedes P -System enthält also ein maximales Involutionssystem von der Ordnung $a + r$.

Für das P -System in § 3, 1 (hier mit \mathfrak{A} bezeichnet) ist nun $m = 9$. Damit muß nach (1) a eine ungerade Zahl sein, und zwar entweder 1 oder 3; denn da die x_i, p_i ein kanonisches Teilsystem bilden, ist $r \geq 3$. $a = 3$ ist aber unmöglich, da sonst alle s_i ausgezeichnete Elemente von \mathfrak{A} sein müßten, was offensichtlich nicht der Fall ist. Also folgt endgültig

$$\mathfrak{A}: m = 9, \quad a = 1, \quad r = 4.$$

\mathfrak{A} enthält also ein maximales Involutionssystem der Ordnung 5.

Ist H nun die HAMILTON-Funktion, so besitzt die Gleichung

$$[H, F] = 0$$

als lineare homogene partielle Differentialgleichung erster Ordnung acht unabhängige Integrale. Diese bilden ihrerseits ein P -System \mathfrak{F} von der Ordnung 8 mit mindestens zwei ausgezeichneten Funktionen, nämlich H und

$$S = \sum_{i=1}^3 s_i^2.$$

Also ist a gleich 2, 4, 6 oder 8. Für $a = 4$ müßte aber $r = 2$ sein, und damit enthielte \mathfrak{F} ein Involutionssystem der Ordnung 6. Da \mathfrak{F} aber von \mathfrak{A} umfaßt wird,

¹ Vgl. z. B. GOURSAT, E.: *Leçons sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre*. 2. Aufl. Paris 1921.

müßte auch \mathfrak{A} ein Involutionssystem der Ordnung 6 enthalten, was der vorher festgestellten Tatsache widerspricht, daß \mathfrak{a} nur maximale Involutionssysteme der Ordnung 5 enthält. Analoges gilt für die übrigen Möglichkeiten. Also ist

$$\mathfrak{A}: m=8, \quad a=2, \quad r=3.$$

\mathfrak{A} enthält also ebenfalls ein maximales Involutionssystem der Ordnung 5. Diese fünf Elemente seien

$$F_1, \dots, F_4, F_5 = S.$$

Nun kann aber \mathfrak{A} in die kanonische Form

$$\mathfrak{A} = \{X_1, \dots, X_4, P_1, \dots, P_4, S\}$$

gebracht werden. Wendet man darauf eine *kanonische* Transformation an, die P_i in F_i ($i=1, \dots, 4$) überführt, so gehen die X_i dabei in Funktionen G_i über, und es gilt:

$$\{F_i, G_k\} = \delta_{ik}, \quad (i, k=1, \dots, 4).$$

4. Zu § 3, 3.

Das von dem Element

$$g = s_1^2 + \alpha \quad (1)$$

erzeugte Ideal nennen wir \mathfrak{J}_α . α sei dabei zunächst eine beliebige komplexe Zahl. Anwendung von Klammerungen mit den Erzeugenden s_i von \mathfrak{S}' liefert

$$(s_1, g) = 0, \quad (s_2, g) = -k(s_1 s_3 + s_3 s_1), \quad (s_3, g) = k(s_1 s_2 + s_2 s_1).$$

Setzt man dies weiter fort, so findet man beispielsweise mit $f = s_1 s_2 + s_2 s_1$

$$(s_1, f) = k(s_1 s_3 + s_3 s_1), \quad (s_2, f) = -k(s_3 s_2 + s_2 s_3), \quad (s_3, f) = 2k(s_2^2 - s_1^2).$$

Nach endlich vielen Schritten liefert dieses Verfahren keine neuen Elemente mehr. Zunächst sind also alle Ausdrücke der Form

$$s_i s_j + s_j s_i \quad (i \neq j), \quad s_i^2 + \alpha, \quad (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

Elemente von \mathfrak{J}_α . Zuhilfenahme der Relationen (3.7g) von \mathfrak{S}' erweist mit (2) schließlich, daß auch das Element

$$2s_1 s_2 - k s_3 \quad (3)$$

zu \mathfrak{J}_α gehört. [Die übrigen so gewinnbaren Elemente von \mathfrak{J}_α lassen sich auf (2) und (3) zurückführen].

Multipliziert man nun (3) mit k und wendet noch einmal (3.7g) an, so ergibt sich

$$2s_1(k s_2) - k^2 s_3 = -4s_1^2 s_3 - k^2 s_3 + s_1(s_1 s_3 + s_3 s_1)$$

als ebenfalls zu \mathfrak{J}_α gehörig. Da aber wegen (2) bereits der letzte Summand Element von \mathfrak{J}_α ist, gilt auch

$$(4s_1^2 + k^2) s_3 \in \mathfrak{J}_\alpha,$$

und wegen (1) schließlich

$$(4\alpha - k^2) s_3 \in \mathfrak{J}_\alpha.$$

Wenn $4\alpha - k^2 \neq 0$ wäre, hätte dies aber zur Folge, daß auch $s_3 \in \mathfrak{J}_\alpha$. Mit (2) folgte daraus aber, daß \mathfrak{J}_α das Einheitsideal, d. h. mit \mathfrak{S}' identisch wäre. Es bleibt somit nur die Möglichkeit

$$4\alpha - k^2 = 0, \quad (4)$$

wenn \mathfrak{I}_α echtes Ideal in \mathfrak{S}' sein soll. Das durch (2), (3) und (4) definierte Ideal ist \mathfrak{I}_1 . Der Restklassenring $\mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}'/\mathfrak{I}_1$ hat also die Relationen (und wie man sich überzeugt, sind dies definierende Relationen von \mathfrak{S}_1):

$$s_i s_l + s_l s_i = 0 \quad (i \neq l), \quad s_i^2 + \frac{\hbar^2}{4} = 0, \quad s_1 s_2 s_3 + \frac{\hbar^3}{8} = 0,$$

welche ihrerseits bekanntlich ein einfaches hyperkomplexes System definieren.

Für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und fördernde Kritik danke ich den Herren S. FLÜGGE, H. MARSCHALL und K. REIDEMEISTER. Mein Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Marburg, Institut für Struktur der Materie.

Yang-Feldman-Formalismus und gebundene Zustände.

Von

WOLHART ZIMMERMANN.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 24. März 1953.)

Am Modell unabhängiger Elektronen im zeitlich konstanten äußeren Feld werden durch die Existenz gebundener Zustände bewirkte Modifikationen des YANG-FELDMAN-Formalismus untersucht.

1. Einleitung.

Dem YANG-FELDMAN-Formalismus¹ kommt im Rahmen der MØLLER-schen² nichtlokalen Feldtheorie insofern eine prinzipielle Bedeutung zu, als mit seiner Hilfe erst die Quantisierung der nichtlokalen Feldgleichungen vollzogen wird. Ob diese Quantisierungsmethode auch gebundenen Problemen gerecht wird, ist eine bisher noch unbeantwortete Frage, zu deren Klärung diese Arbeit beitragen soll.

An dem einfachen feldtheoretischen Modell unabhängiger Elektronen im zeitlich konstanten äußeren Feld, das die Renormalisierungsschwierigkeiten vermeidet und doch das in diesem Zusammenhang Wesentliche erkennen läßt, soll die Wirkungsweise des YANG-FELDMAN-Formalismus erläutert werden.

Den Betrachtungen wird ein Orthogonalsystem von Energieeigenvektoren zur quantisierten DIRAC-Gleichung (mit zeitunabhängigem äußeren Feld) zugrundegelegt, das in der üblichen Weise aus einem vollständigen Orthogonalsystem von Lösungen der unquantisierten DIRAC-Gleichung konstruiert ist (Abschnitt 1). Bezüglich dieses Orthogonalsystems werden in Abschnitt 2 die Matrixelemente des durch die Grundgleichung des YANG-FELDMAN-Formalismus

$$\psi(x) = \psi_{\text{in}}(x) + ie \int_{-\infty}^t S(x-x') A(x') \psi(x') dx' \quad (1)$$

¹ YANG, C. N., u. D. FELDMAN: Phys. Rev. **79**, 972 (1950).

² RAYSKI, J.: Phil. Mag. **42**, 1289 (1951). — KRISTENSEN, P., u. C. MØLLER: Dan Mat. Fys. Medd. **27**, Nr. 7 (1952).

† Das Integralzeichen $\int_{-\infty}^t \dots dt'$ steht zur Abkürzung für den ABELSchen Grenzwert $\lim_{\alpha \rightarrow +0} \int_{-\infty}^t e^{-\alpha t'} \dots dt'$.

definierten Operators $\psi_{\text{in}}(x)$ bestimmt. Die Eigenschaften von $\psi_{\text{in}}(x)$ lassen sich dann an Hand der so erhaltenen Matrixdarstellung leicht ablesen. Als wichtigste Eigenschaft folgt, daß $\psi_{\text{in}}(x)$ wohl erwartungsgemäß die wechselwirkungsfreien Vertauschungsrelationen erfüllt, daß aber die so gewonnene Darstellung der Vertauschungsrelationen bei Anwesenheit gebundener Zustände reduzibel ist. Und zwar entspricht jedem reinen gebundenen Zustand des Systems je ein irreduzibler Bestandteil von $\psi_{\text{in}}(x)$.

Einige weitere Folgerungen werden in Abschnitt 4 abgeleitet: Gl. (1) hat keine eindeutig bestimmte Lösung, da auch die homogene Integralgleichung

$$q(x) = i e \int_{-\infty}^t S(x - x') A(x') q(x') dx' \quad (2)$$

nicht verschwindende Lösungen besitzt¹. Die durch Iteration gewonnene Lösung $\psi_1(x)$ von Gl. (1) hat andere Vertauschungsrelationen als $\psi(x)$. Um den Feldoperator $\psi(x)$ zu erhalten, muß $\psi_1(x)$ durch eine Lösung der homogenen Integralgleichung (2) ergänzt werden. $\psi(x)$ selbst kann nicht durch Iteration von Gl. (1) nach Potenzen der Kopplungskonstanten entwickelt werden. In den bekannten S-Matrixbeziehungen

$$\psi^{\text{out}}(x) = S^{-1} \psi^{\text{in}}(x) S$$

$$\bar{\psi}^{\text{out}}(x) = S^{-1} \bar{\psi}^{\text{in}}(x) S$$

sind bei Anwesenheit gebundener Zustände $\psi_{\text{in}}(x)$, $\psi_{\text{out}}(x)$, ... durch ihre Streuanteile $p_s \psi_{\text{in}}(x) p_s$, ... zu ersetzen. (p_s ist der Projektionsoperator auf die Streuzustände.)

In Analogie zu dem einfachen Modell — Elektronen im zeitunabhängigen äußeren Feld — wird man für nichtlokale Feldtheorien erwarten, daß die Wechselwirkungsfelder und deren Vertauschungsrelationen durch die YANG-FELDMAN-Gleichungen alleine nicht eindeutig aus den einlaufenden Feldern hervorgehen, als Folge der Anwesenheit gebundener Zustände.

2. Allgemeines.

Die Beschreibung von Elektronen im äußeren Feld geschieht durch die Operatorgleichung

$$\left. \begin{aligned} & \left(\gamma \frac{\partial}{\partial x} - i e A(x) + m \right) \psi(x) = 0, \\ & \gamma \frac{\partial}{\partial x} = \gamma_{\mu} \frac{\partial}{\partial x_{\mu}}, \quad A(x) = \gamma_{\mu} A_{\mu}(x) \quad (A(x) \text{ zeitunabhängig}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

¹ Auf diese Möglichkeit wurde schon in der Arbeit von J. RAYSKI [Acta physica Polonica 11, 109 (1951)] hingewiesen.

und die kanonischen Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned}\{\psi(x), \bar{\psi}(x')\} &= \gamma_4 \delta(\vec{x}' - \vec{x}) \\ \{\psi(x), \psi(x')\} &= \{\bar{\psi}(x), \bar{\psi}(x')\} = 0 \quad (t = t').\end{aligned}$$

Mittels der Grundgleichung des YANG-FELDMAN-Formalismus

$$\psi(x) = \psi_{\text{in}}(x) + ie \int_{-\infty}^t S(x - x') A(x') \psi(x') dx', \quad (1)$$

die als Definitionsgleichung für $\psi_{\text{in}}(x)$ aufgefaßt werden soll, werden im nächsten Abschnitt die Matrixelemente von $\psi_{\text{in}}(x)$ aus den Matrixelementen von $\psi(x)$ berechnet, um so direkt die Eigenschaften des Operators $\psi_{\text{in}}(x)$ kennenzulernen. Der Rechnung ist ein bestimmtes Orthogonalsystem von Energieeigenvektoren zugrundegelegt, das nun konstruiert werden soll.

Die unquantisierte DIRAC-Gleichung

$$\left(\gamma \frac{\partial}{\partial x} - ieA(x) + m \right) \varphi(x) = 0 \quad (4)$$

denke man sich durch ein vollständiges, orthogonales und normiertes System $\{\varphi_\nu(x)\}$ von Energieeigenfunktionen gelöst:

$$\left. \begin{aligned} i \frac{\partial \varphi_\nu(x)}{\partial t} &= E_\nu \varphi_\nu(x), \quad \int_t \varphi_\mu^*(x) \varphi_\nu(x) d\vec{x} = \delta_{\mu\nu} \quad \text{bzw.} \quad \delta(\mu - \nu) \\ \sum_\nu \varphi_\nu^*(x') \varphi_\nu(x) &= \delta_3(\vec{x}' - \vec{x}) \quad (t' = t). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Zu diesen Energieeigenfunktionen gehört ein Orthogonalsystem von Energieeigenvektoren des quantisierten Problems

$$\{\Omega, \Phi_\nu, \Phi_{\nu_1 \nu_2}, \dots\}.$$

Ω sei der Vakuumzustand mit

$$\psi(x) \Omega = 0^\dagger,$$

aus dem sich die übrigen Vektoren durch den Erzeugungsoperator $\bar{\psi}(x)$ herstellen lassen:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_\nu &= \int_i \bar{\psi}(x) \gamma_4 \varphi_\nu(x) d\vec{x} \Omega \\ \Phi_{\nu_1 \nu_2} &= -\Phi_{\nu_2 \nu_1} = \int_i \bar{\psi}(x_2) \bar{\psi}(x_1) \gamma_4^2 \gamma_4^1 \varphi_{\nu_1}(x_1) \varphi_{\nu_2}(x_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \uparrow\uparrow \\ \Phi_{\nu_1 \nu_2 \nu_3} &= -\Phi_{\nu_2 \nu_1 \nu_3} = \dots \\ &= \int_i \bar{\psi}(x_3) \bar{\psi}(x_2) \bar{\psi}(x_1) \gamma_4^3 \gamma_4^2 \gamma_4^1 \varphi_{\nu_1}(x_1) \varphi_{\nu_2}(x_2) \varphi_{\nu_3}(x_3) d\vec{x}_3 d\vec{x}_2 d\vec{x}_1 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

† Da das äußere Feld zeitunabhängig angenommen wurde, ist es nicht notwendig, Positronentheorie zu treiben.

†† Zwischen Zustandsvektoren, die bis auf das Vorzeichen übereinstimmen, soll nicht unterschieden werden.

Es sei im folgenden stets angenommen, daß das Energiespektrum in einen diskreten und einen kontinuierlichen Teil zerfällt, Eigenfunktionen zu diskreten Energieeigenwerten entsprechen dann gebundenen Elektronen. Die Wellenfunktionen gebundener und gestreuter Elektronen sollen künftig durch gestrichene bzw. ungestrichene Indizes unterschieden werden.

Es ist zweckmäßig, die Zustände des so konstruierten Systems nach Zahl und Art der gebundenen Elektronen zu klassifizieren: Mit dem Vakuumzustand sind alle Zustände ohne gebundene Elektronen in dem Raum \mathfrak{R}_s aller Streuzustände zusammenzufassen. Entsprechend definieren wir den Raum $\mathfrak{R}_s(\nu')$ aller Zustände, die ein einziges gebundenes Elektron der Wellenfunktion $\varphi_{\nu'}(x)$ enthalten, ebenso den Raum $\mathfrak{R}_s(\nu'_1, \nu'_2)$ aller Zustände, die zwei gebundene Elektronen der Wellenfunktionen $\varphi_{\nu'_1}(x)$ und $\varphi_{\nu'_2}(x)$ enthalten, usw. Diese so erklärten Räume sind wechselseitig orthogonal, geben eine direkte Summenzerlegung des Raums \mathfrak{R} aller Zustände

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_s + \sum_{\nu'} \mathfrak{R}_s(\nu') + \sum_{\nu'_1 \nu'_2} \mathfrak{R}_s(\nu'_1, \nu'_2) + \dots$$

und werden durch folgende Systeme von Energieeigenvektoren aufgespannt:

$$\mathfrak{R}_s: \quad (\Omega, \Phi_\nu, \Phi_{\nu_1 \nu_2}, \dots)$$

$$\mathfrak{R}_s(\nu'): \quad (\Phi_{\nu'}, \Phi_{\nu' \nu}, \Phi_{\nu' \nu_1 \nu_2}, \dots)$$

$$\mathfrak{R}_s(\nu'_1 \nu'_2): \quad (\Phi_{\nu'_1 \nu'_2}, \Phi_{\nu'_1 \nu'_2 \nu}, \Phi_{\nu'_1 \nu'_2 \nu_1 \nu_2}, \dots)$$

$$\dots \dots \dots$$

Dem konstruierten Orthogonalsystem von Eigenvektoren der Gesamtenergie entspricht durch das asymptotische Verhalten der Wellenfunktionen ein bestimmtes System von Eigenvektoren der wechselwirkungsfreien Energie. Um auch dieses System anzugeben, geht man am besten von der Gl. (1) entsprechenden unquantisierten Gleichung aus:

$$\varphi(x) = \varphi^0(x) + i e \int_{-\infty}^t S(x-x') A(x') \varphi(x') dx', \quad (7)$$

worin $\varphi^0(x)$ der wechselwirkungsfreien DIRAC-Gleichung genügt. Die Wellenfunktionen gebundener Elektronen genügen der homogenen Form dieser Gleichung:

$$\varphi_{\nu'}(x) = i e \int_{-\infty}^t S(x-x') A(x') \varphi_{\nu'}(x') dx', \quad (8)$$

während bei Streuelektroden die Funktionen $\varphi_\nu^0(x)$ das asymptotische Verhalten der Wellenfunktionen $\varphi_\nu(x)$ für $t \rightarrow -\infty$ wiedergeben. Insgesamt bilden die $\{\varphi_\nu^0(x)\}$ ein vollständiges, orthogonales und normiertes

System von Energieeigenfunktionen der wechselwirkungsfreien DIRAC-Gleichung:

$$\left(\gamma \frac{\partial}{\partial x} + m\right) \varphi^0(x) = 0. \quad (9)$$

Aus ihnen läßt sich nun das gewünschte Orthogonalsystem

$$(\Omega^0, \Phi_v^0, \Phi_{v_1 v_2}^0, \dots)$$

von Energieeigenvektoren des quantisierten, wechselwirkungsfreien Problems herstellen:

$$\left. \begin{aligned} \psi^0(x) \Omega^0 &= 0 \\ \Phi_v^0 &= \int \bar{\psi}^0(x) \gamma_4 \varphi_v^0(x) d\vec{x} \Omega^0 \\ \Phi_{v_1 v_2}^0 &= -\Phi_{v_2 v_1}^0 = \int \bar{\psi}^0(x_2) \bar{\psi}^0(x_1) \gamma_4^2 \gamma_4^1 \varphi_{v_1}^0(x_1) \varphi_{v_2}^0(x_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \Omega^0 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Hierin genügt $\psi_0(x)$ der wechselwirkungsfreien DIRAC-Gleichung und den zugehörigen Vertauschungsrelationen.

3. Bestimmung des Operators $\psi_{in}(x)$.

In diesem Abschnitt sollen zuerst die Matrixelemente von $\psi(x)$ bezüglich des konstruierten Orthogonalsystems von Eigenvektoren der Gesamtenergie bestimmt werden. Die Matrixelemente von $\psi_{in}(x)$ ergeben sich dann sofort aus der Definitionsgleichung (1). Ein Matrixelement der Form

$$(\Omega, \psi(x) \Phi)$$

verschwindet nur dann nicht, wenn Φ ein Zustand mit einem Elektron ist, und zwar wird dann

$$(\Omega, \psi(x) \Phi_v) = \varphi_v(x) \quad \text{bzw.} \quad (\Omega, \psi(x) \Phi_{v'}) = \varphi_{v'}(x).$$

Das folgt aus Gl. (6) oder einfacher durch Entwicklung von $\psi(x)$ nach Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren im Impulsraum. Entsprechend verschwindet ein Übergangselement

$$(\Phi_v, \varphi(x) \Phi) \quad \text{bzw.} \quad (\Phi_{v'}, \psi(x) \Phi)$$

nur dann nicht, wenn Φ neben dem Elektron mit der Wellenfunktion $\varphi_v(x)$ bzw. $\varphi_{v'}(x)$ noch ein zusätzliches Elektron enthält. Es ist dann z.B.

$$(\Phi_{v'}, \psi(x) \Phi_{v''}) = \varphi_{v''}(x), \quad (\Phi_{v'}, \psi(x) \Phi_{v'v''}) = -\varphi_{v''}(x).$$

Allgemein ist ein Matrixelement $(\Phi, \psi(x) \Phi')$ nur dann von Null verschieden, wenn Φ' zu sämtlichen Elektronen des Zustands Φ noch genau ein zusätzliches Elektron enthält. Das Matrixelement beträgt dann

$$(\Phi, \psi(x) \Phi') = +\varphi(x)^\dagger,$$

† Die Reihenfolge der Indizes von Φ und Φ' sei so gewählt, daß das Vorzeichen der rechten Seite stets positiv ist.

wenn $\varphi(x)$ die Wellenfunktion dieses zusätzlichen Elektrons ist. Damit sind alle Matricelemente von $\psi(x)$ bekannt.

Der Vergleich der Integralgleichungen

$$\psi(x) = \psi_{\text{in}}(x) + ie \int_{-\infty}^t S(x-x') A(x') \psi(x') dx' \quad (1)$$

und

$$\varphi(x) = \varphi_0(x) + ie \int_{-\infty}^t S(x-x') A(x') \varphi(x') dx' \quad (7)$$

wird nun sämtliche Matricelemente von $\psi_{\text{in}}(x)$ liefern. Aus

$$(\Phi, \psi(x) \Phi') = 0$$

folgt natürlich:

$$(\Phi, \psi_{\text{in}}(x) \Phi') = 0.$$

Bei den nicht verschwindenden Matricelementen von $\psi(x)$ bestehen die beiden Möglichkeiten: Das zusätzliche Elektron des Zustands Φ' kann gestreut oder gebunden sein. Im ersten Fall folgt aus

$$(\Phi, \psi(x) \Phi') = \varphi_v(x)$$

als Matricelement von $\psi_{\text{in}}(x)$:

$$(\Phi, \psi_{\text{in}}(x) \Phi') = \varphi_v^0(x)$$

während im zweiten Fall

$$(\Phi, \psi_{\text{in}}(x) \Phi') \equiv 0$$

folgt. Ein Matricelement von $\psi_{\text{in}}(x)$ kann also nur dann nicht verschwinden, wenn sich die Zustände Φ und Φ' hinsichtlich der gebundenen Elektronen nicht unterscheiden. Das heißt:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\text{in}}(x) = & \hat{p}_s \psi_{\text{in}}(x) \hat{p}_s + \sum_{\nu'} \hat{p}_s(\nu') \psi_{\text{in}}(x) \hat{p}_s(\nu') + \\ & + \sum_{\nu'_1 \nu'_2} \hat{p}_s(\nu'_1 \nu'_2) \psi_{\text{in}}(x) \hat{p}_s(\nu'_1, \nu'_2) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$[\hat{p}_s, \hat{p}_s(\nu'), \hat{p}_s(\nu'_1, \nu'_2), \dots]$ sind die Projektionsoperatoren auf die Räume $\mathfrak{R}_s, \mathfrak{R}_s(\nu'), \dots$. Der Operator $\psi_{\text{in}}(x)$ ist also reduzibel, ferner sind $\mathfrak{R}_s, \mathfrak{R}_s(\nu'), \dots$ gegenüber $\psi_{\text{in}}(x)$ invariante Teilräume (s. Fig. 1).

Es sollen nun die Eigenschaften der einzelnen irreduziblen Bestandteile bestimmt werden. Die unitäre Abbildung

$$\Omega \rightarrow \Omega^0, \quad \Phi_\nu \rightarrow \Phi_\nu^0, \quad \Phi_{\nu_1 \nu_2} \rightarrow \Phi_{\nu_1 \nu_2}^0, \dots$$

von \mathfrak{R}_s auf \mathfrak{R}^0 führt $\hat{p}_s \psi_{\text{in}}(x) \hat{p}_s$ in $\psi_0(x)$ über, denn es ist

$$(\Phi, \psi_{\text{in}}(x) \Phi') = (\Phi^0, \psi_0(x) \Phi'^0)$$

falls Φ und Φ' Streuzustände sind. Es folgen also für $p_s \psi_{\text{in}}(x) p_s$ die Vertauschungsrelationen

$$\{p_s \psi_{\text{in}}(x) p_s, p_s \bar{\psi}_{\text{in}}(x') p_s\} = \gamma_4 \delta(\vec{x}' - \vec{x}) p_s. \quad (12)$$

Ebenso zeigt man durch die unitäre Abbildung⁶

$$\Phi_{\nu'} \rightarrow \Omega^0, \quad \Phi_{\nu' \nu} \rightarrow \Phi_{\nu}^0, \quad \Phi_{\nu' \nu_1 \nu_2} \rightarrow \Phi_{\nu_1 \nu_2}^0, \dots$$

von $\mathfrak{R}_s(\nu')$ auf \mathfrak{R}^0 für $p_s(\nu') \psi_{\text{in}}(x) p_s(\nu')$ die Vertauschungsrelationen:

$$\{p_s(\nu') \psi_{\text{in}}(x) p_s(\nu'), p_s(\nu') \bar{\psi}_{\text{in}}(x') p_s(\nu')\} = \gamma_4 \delta(\vec{x}' - \vec{x}) p_s(\nu'). \quad (13)$$

	Φ_s	$\Phi_s(1')$	$\Phi_s(2')$	$\Phi_s(1'2')$	$\Phi_s(1'3')$	$\Phi_s(2'3')$...
Φ_s							
$\Phi_s(1')$							
$\Phi_s(2')$							
$\Phi_s(1'2')$							
$\Phi_s(1'3')$							
$\Phi_s(2'3')$							
...							

Fig. 1. Schema der Matrixelemente von $\psi_{\text{in}}(x)$: Am Kopf der Zeilen bzw. Spalten denke man sich der Reihe nach aufgetragen: Die Streuzustände Φ_s aus dem Raum \mathfrak{R}_s , die Zustände $\Phi_s(\nu')$ aus dem Raum $\mathfrak{R}_s(\nu')$, die Zustände $\Phi_s(\nu'_1, \nu'_2)$ aus $\mathfrak{R}_s(\nu'_1, \nu'_2)$, usw. Die Matrixelemente von $\psi_{\text{in}}(x)$ verschwinden dann außerhalb der schraffierten Bereiche identisch.

Ganz entsprechend lauten die Vertauschungsrelationen für die übrigen irreduziblen Bestandteile von $\psi_{\text{in}}(x)^\dagger$.

Durch Multiplikation der Zerlegungen (14) von $\psi_{\text{in}}(x)$ mit der entsprechenden Zerlegung von $\bar{\psi}_{\text{in}}(x')$ erhält man als Vertauschungsrelationen von $\psi_{\text{in}}(x)$:

$$\left. \begin{aligned} \{\psi_{\text{in}}(x), \bar{\psi}_{\text{in}}(x')\} &= \gamma_4 \delta(\vec{x}' - \vec{x}) (p_s + \sum_{\nu'} p_s(\nu') + \dots) = \gamma_4 \delta(\vec{x}' - \vec{x}) \\ \{\psi_{\text{in}}(x), \psi_{\text{in}}(x')\} &= 0 = \{\bar{\psi}_{\text{in}}(x), \bar{\psi}_{\text{in}}(x')\}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Da $\psi_{\text{in}}(x)$ nach Gl. (1) der wechselwirkungsfreien DIRAC-Gleichung genügt, hat man in $\psi_{\text{in}}(x)$ also eine reduzierbare Darstellung der wechselwirkungsfreien Vertauschungsrelationen. Jedem reinen gebundenen Zustand entspricht genau ein irreduzibler Bestandteil von $\psi_{\text{in}}(x)$. (Zustände, die nur gebundene Elektronen enthalten — das sind alle

[†] $p_s \psi_{\text{in}}(x) p_s, \dots$ sind irreduzibel, da $\psi_0(x), \bar{\psi}_0(x)$ natürlich selbst irreduzible Darstellungen der kanonischen Vertauschungsrelationen geben.

Vektoren $\Phi_{v'_1 \dots v'_n}$ mit nur gestrichenen Indizes und deren Linearkombinationen —, werden als reine gebundene Zustände bezeichnet. Im Gegensatz hierzu die gemischten Zustände, z. B. $\Phi_{v_1 v'_2}$, die gebundene und Streuelektroden enthalten.)¹

4. Folgerungen.

Aus den Eigenschaften von $\psi_{\text{in}}(x)$ sollen nun einige Folgerungen gezogen werden.

Es wird vielfach angenommen, daß die durch Iteration gewonnene Lösung $\psi_1(x)$ der Gl. (1)

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(x) = \psi_{\text{in}}(x) + ie \int_{-\infty}^t S(x-x') A(x') \psi_{\text{in}}(x') dx + \\ + (ie)^2 \int_{-\infty}^t dx' \int_{-\infty}^{t'} S(x-x') A(x) S(x'-x'') A(x'') \psi_{\text{in}}(x'') + \dots \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

mit dem Operator $\psi(x)$ identisch sei. Daß dies jedoch nicht sein kann, sieht man schon daran, daß aus der Entwicklung (15)

$$(\Omega, \psi_1(x) \Phi_v) \equiv 0$$

folgt, im Gegensatz zu

$$(\Omega, \psi(x) \Phi_v) = \varphi_v(x).$$

Doch gibt $(\Omega, \psi_1(x) \Phi_v)$ die BORNsche Entwicklung der Wellenfunktion $\varphi_v(x)$. Allgemein stimmt das Matricelement $(\Phi, \psi_1(x) \Phi')$ mit dem entsprechenden Matricelement von $\psi(x)$ überein, wenn sich Φ und Φ' hinsichtlich gebundener Elektronen nicht unterscheiden. Es ist also:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(x) = \hat{p}_s \psi(x) \hat{p}_s + \sum_{v'} \hat{p}_s(v') \psi(x) \hat{p}_s(v') + \\ + \sum_{v'_1 v'_2} \hat{p}_s(v'_1 v'_2) \psi(x) \hat{p}_s(v'_1 v'_2) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$\psi_1(x)$ hat die Vertauschungsrelationen

$$\left. \{ \psi_1(x), \bar{\psi}_1(x') \} = \sum_v \varphi_v(x') \varphi_v(x) = \gamma_4 \delta(\vec{x} - \vec{x}') - \sum_{v'} \bar{\varphi}_{v'}(x') \varphi_{v'}(x) \right\} \quad (17)$$

($t = t'$).

Um den Operator $\psi(x)$ zu erhalten, hat man zu $\psi_1(x)$ einen Operator $\psi_2(x)$ hinzuzufügen, dessen Matricelemente $(\Phi, \psi_2(x) \Phi')$ verschwinden, wenn Φ und Φ' dieselben gebundenen Elektronen enthalten, sonst aber mit den entsprechenden Matricelementen von $\psi(x)$ übereinstimmen:

$$\psi(x) = \psi_1(x) + \psi_2(x).$$

¹ Eine Behandlung gemischter Zustände in der Feldtheorie erfolgt in der (bisher unveröffentlichten) Dissertation von E. FREESE.

$\psi_2(x)$ genügt der homogenen Integralgleichung

$$\psi_2(x) = i e \int_{-\infty}^t S(x-x') A(x') \psi_2(x') dx'$$

und hat die Vertauschungsrelationen:

$$\{\psi_2(x), \bar{\psi}_2(x')\} = \sum_{\nu'} \varphi_{\nu'}(x) \bar{\varphi}_{\nu'}(x').$$

Da die homogene Integralgleichung also nicht verschwindende Lösungen besitzt, ist der Operator $\psi(x)$ bei Vorgabe von $\psi_{\text{in}}(x)$ durch Gl. (1) noch nicht eindeutig festgelegt.

Setzt man in der Entwicklung (15) statt $\psi_{\text{in}}(x)$ eine irreduzible Darstellung der freien Vertauschungsrelationen ein, z.B. $\phi_s \psi_{\text{in}}(x) \phi_s$, aufgefaßt als im Raum \mathfrak{H}_s wirkender Operator, so erhält man den allein im Raum der Streuzustände wirkenden Anteil $\phi_s \psi(x) \phi_s$ des Feldoperators $\psi(x)$.

Komplikationen dieser Art für den YANG-FELDMAN-Formalismus werden natürlich vermieden, wenn man die Anfangswerte von $\psi(x)$ nicht für $t = -\infty$ sondern zu einer endlichen Zeit τ vorgibt. An die Stelle von Gl. (1) tritt dann:

$$\psi(x) = \psi_\tau(x) - i e \int_{-\infty}^{+\infty} S_R^\tau(x-x') A(x') \psi(x') dx' \quad (18)$$

mit

$$S_R^\tau(x-x') = \begin{cases} S_R(x-x'), & \text{wenn } t' > \tau \\ S_A(x-x'), & \text{wenn } -t' < \tau. \end{cases}$$

Für $t = \tau$ ist

$$\psi_\tau(x) = \psi(x),$$

sonst genügt $\psi_\tau(x)$ der wechselwirkungsfreien DIRAC-Gleichung. $\psi_\tau(x)$ gibt eine irreduzible Darstellung der freien Vertauschungsrelationen. Die zu Gl. (18) gehörende homogene Integralgleichung hat nur die identisch verschwindende Lösung, $\psi(x)$ ist also durch $\psi_\tau(x)$ und Gl. (18) eindeutig bestimmt und kann nach $\psi_\tau(x)$ entwickelt werden. Ferner gibt es eine unitäre Transformation $U(\tau, \tau')$, die $\psi_\tau(x)$ in $\psi_{\tau'}(x)$ überführt:

$$\psi_{\tau'}(x) = U(\tau, \tau') \psi_\tau(x) U(\tau', \tau). \quad (19)$$

Die Grenzübergänge $\tau' \rightarrow -\infty$ und $\tau' \rightarrow +\infty$ sind an dieser Beziehung problematisch. Die Matrixelemente

$$\langle \Phi, U(0, -\infty) \psi_0(x) U(-\infty, 0) \Phi' \rangle$$

verschwinden wegen der annullierenden Wirkung¹ von $U(-\infty, 0)$ auf gebundene Zustände nur dann nicht, wenn Φ und Φ' beide Streuzustände

¹ GLASER, V., u. W. ZIMMERMANN: Z. Physik **134**, 346 (1952).

sind. Also ist

$$\psi_{+\infty}(x) = U(0, -\infty) \psi_0(x) U(-\infty, 0) = p_s \psi_{\text{in}}(x) p_s$$

und entsprechend

$$\psi_{-\infty}(x) = U(0, +\infty) \psi_0(x) U(+\infty, 0) = p_s \psi_{\text{out}}(x) p_s.$$

Führt man in dieser Weise an Gl. (19) gleichzeitig die Grenzübergänge $\tau' \rightarrow +\infty$ und $\tau \rightarrow -\infty$ aus, so erhält man:

$$p_s \psi_{\text{out}}(x) p_s = S^{-1} p_s \psi_{\text{in}}(x) p_s S$$

und ebenso:

$$p_s \bar{\psi}_{\text{out}}(x) p_s = S^{-1} p_s \bar{\psi}_{\text{in}}(x) p_s S.$$

Im Hinblick auf die nichtlokalen Feldtheorien sollte man nach diesen Überlegungen erwarten, daß die Definition der Feldoperatoren in der gegenwärtigen Formulierung der MØLLERSchen Theorie nicht eindeutig ist, da wegen der Möglichkeit gebundener Zustände die Grundgleichungen des YANG-FELDMAN-Formalismus keine eindeutige Lösung besitzen. Die durch Iteration erhaltenen Lösungen der YANG-FELDMAN-Gleichungen werden jedenfalls nicht die „richtigen“ Feldoperatoren sein, da man schon bei dem einfachen Modell unabhängiger Elektronen im äußeren Feld auf diesem Wege im allgemeinen zu ungeeigneten Vertauschungsrelationen kommt.

Herrn Prof. Dr. HEISENBERG und verschiedenen Mitarbeitern des Instituts möchte ich für zahlreiche Diskussionen zu diesem Thema herzlich danken.

Göttingen, Max Planck-Institut für Physik.

Der Meßprozeß.

Von

G. LUDWIG.

(Eingegangen am 31. März 1953.)

Teil 1. Die häufige Vorstellung, daß der Meßprozeß in der Quantenmechanik untrennbar verbunden sei mit der subjektiven Aufnahme des Meßergebnisses in das Bewußtsein des Beobachters, scheint falsch zu sein. Der entscheidende Punkt einer jeden Messung mikroskopischer Objekte liegt darin, daß als Endergebnis im Makroskopischen ein thermodynamisch irreversibler Prozeß abgelaufen ist, dessen Endzustand das Ergebnis der Messung im Makroskopischen fixiert, unabhängig von jeder weiteren Beobachtung durch ein Subjekt. Der Ergodensatz wird bewiesen.

Teil 2. Der Übergang von der Quantentheorie zur klassischen Physik wird durchgeführt und benutzt, um den Meßprozeß in seinem makroskopischen Endergebnis zu beschreiben und die Grundlagen der Thermodynamik herzuleiten.

I. Teil.

Die statischen Aussagen der Quantenmechanik folgen aus der Formel für den Erwartungswert einer Observablen A :

$$\text{Erw}(A) = \text{Spur}(WA),$$

wobei W ein positiv definitiver HERMITESCHER Operator ist¹. W legt die jeweilige Statistik fest; es muß sich aus den vorher durchgeführten Messungen herleiten lassen².

Wir wollen zur rekursiven Festlegung von W einige Axiome über den Vorgang der Messung einführen. Eine „Eigenschaft“ ist als Observable definiert, die nur die Meßwerte $+1$ und 0 haben kann ($+1$, wenn die Eigenschaft gemessen wird, 0 wenn das Gegenteil gemessen wird). Den Eigenschaften sind dann die Projektionsoperatoren zugeordnet¹. Sind P und Q die Projektionsoperatoren zweier Eigenschaften, so soll P genauer als Q heißen, wenn $PQ = P$ ist. Dann sind P und Q miteinander vertauschbar und damit kommensurabel (zusammen meßbar).

$1 - Q$ ist die Verneinung der Eigenschaft Q .

Den Begriff einer *Idealmessung* einer Eigenschaft Q legen wir durch folgende Axiome fest: Ist vor der Messung von Q die Erwartungswert-

¹ NEUMANN, J. v.: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin 1932; im folgenden mit MGQ zitiert.

² Nach einer Vorlesung über Quantenmechanik vom Verfasser im Sommersemester 1950 an der Freien Universität Berlin gehalten; ähnliche Überlegungen bei G. LÜDERS, Ann. Physik VI. F. 8, 322 (1951).

funktion $\text{Erw}_1(A) = \text{Spur}(W_1 A)$ und nach der Messung $\text{Erw}_2(A) = \text{Spur}(W_2 A)$, so soll gelten:

$$\text{I.} \quad \text{Erw}_2(1 - Q) = 0.$$

Dies besagt, daß Erw_2 mit Sicherheit das Vorliegen von Q angibt, denn die Wahrscheinlichkeit (Erwartungswert einer Eigenschaft ist gleich ihrer Wahrscheinlichkeit!) der Verneinung von Q ist Null. I soll die experimentelle Tatsache ausdrücken, daß jede unmittelbare Wiederholung einer Messung dasselbe Resultat wie die erste Messung liefert.

II. Für jedes P mit $PQ = P$ soll

$$\text{Erw}_2(P) = \text{Erw}_1(P)$$

sein. Um diese Forderung II zu verstehen, wollen wir die Wahrscheinlichkeit einer Eigenschaft P mit $PQ = P$ betrachten. Würde man vor der Messung von Q nach P fragen, so ist die Wahrscheinlichkeit $\text{Erw}_1(P)$. Hätte man P statt Q gemessen, so wäre damit Q automatisch mit gemessen, da, wenn P festgestellt ist, auch Q vorliegt. Wir wollen nun zum Ausdruck bringen, daß *nur* Q und keine „genauere“ Eigenschaft P gemessen wurde. Wir werden deshalb versuchen, für je zwei P_1, P_2 (mit $P_1 Q = P_1, P_2 Q = P_2$) zu verlangen, daß

$$\text{Erw}_2(P_1) : \text{Erw}_2(P_2) = \text{Erw}_1(P_1) : \text{Erw}_1(P_2)$$

gilt. Da es auf einen Normierungsfaktor bei der Erwartungswertfunktion nicht ankommt¹ ist das gerade die Forderung II. Sie besagt also, daß die Relativwahrscheinlichkeiten aller genaueren Eigenschaften dieselben bleiben wie vor der Messung.

Aus I, II folgt² dann

$$W_2 = Q W_1 Q.$$

III. Um W nun restlos festzulegen, fordern wir noch, daß vor jeder Messung $W = 1$ zu setzen ist. $W = 1$ legt dann die sog. Apriori-Wahrscheinlichkeiten fest.

Es besteht der berechtigte Wunsch, den durch I bis III festgelegten Meßprozeß genauer zu verstehen. J. v. NEUMANN¹ zeigt, daß man den Vorgang der Messung als eine Kopplung des Objektes mit einer Meßapparatur beschreiben kann und daß es gleichgültig ist, wohin man den „Schnitt“ zwischen Objekt und Meßapparatur legt. Auf jeden Fall aber ist es nach seiner Darstellung notwendig, zum Schluß die Axiome I bis III anzuwenden. Er schreibt¹: „Daß diese Grenze (zwischen Objekt und Meßapparatur) beliebig tief ins Innere des Körpers des wirklichen Beobachters verschoben werden kann, ist der Inhalt des Prinzips vom

¹ NEUMANN, J. v.: MGQ.

² LUDWIG, G.: Grundlagen der Quantentheorie. Berlin (im Erscheinen).

psychophysikalischen Parallelismus — dies ändert aber nichts daran, daß sie bei jeder Beschreibungsweise irgendwo gezogen werden muß, wenn dieselbe nicht leer laufen, d. h. wenn ein Vergleich mit der Erfahrung möglich sein soll. Denn die Erfahrung macht nur Aussagen von diesem Typus: ein Beobachter hat eine bestimmte (subjektive) Wahrnehmung gemacht, und nie eine solche: eine physikalische Größe hat einen bestimmten Wert.“ Damit wäre, so meint J. v. NEUMANN weiter, gerechtfertigt, daß die Quantenmechanik zwei Prozesse des zeitlichen Ablaufes kennt: die Bewegungsgleichungen auf Grund des HAMILTON-Operators und den durch I bis III festgelegten Meßprozeß; denn einmal muß auf jeden Fall die Feststellung getroffen werden: und dies wurde im Bewußtsein des Beobachters festgestellt. Die Axiome I bis III würden also deshalb zur Quantentheorie hinzutreten, weil sie den physikalisch nicht zu reduzierenden Schnitt der Aufnahme einer Messung in das Bewußtsein des Beobachters beschreiben. Uns scheint hier der Sachverhalt etwas anders zu liegen.

Die Merkwürdigkeit des durch I bis III definierten Meßprozesses wird durch folgendes Beispiel deutlich: A sei ein Operator mit nur diskretem, nicht entartetem Spektrum, so daß mit den Eigenvektoren φ_ν und den P_{φ_ν} als Projektionsoperatoren auf die durch die φ_ν aufgespannten eindimensionalen Teilräume

$$A = \sum_{\nu} \alpha_{\nu} P_{\varphi_{\nu}}$$

ist. Die Eigenschaften P_{φ_ν} können zusammen gemessen werden. Ist z. B. vor der Messung von A der statistische Operator $W = P_{\psi}$, d. h. liegt vorher der Zustand ψ vor, so ist nach der Messung von A mit dem Ergebnis α_0 , d. h. nach der positiven Feststellung von P_{φ_0} , der statistische Operator nach I bis III gleich $W_2 = P_{\varphi_0}$. Der Zustand ψ ist durch die Messung in den Zustand φ_0 übergeführt. Die Wahrscheinlichkeit für das Ergebnis α_0 ist $w_0 = |(\varphi_0, \psi)|^2$. Haben wir nun die Messung zwar ordnungsgemäß durchgeführt, aber nicht *hingesehen*, welches der Systeme den Wert $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ hatte, so ist das also damit äquivalent, daß wir nach der Messung alle gemessenen Systeme unabhängig vom Ergebnis wieder durcheinander bringen, d. h. $W = \sum_{\varphi_0} w_{\varphi_0} P_{\varphi_0}$ als statistischen Operator¹

setzen. Ohne die von uns als Subjekt durchgeführte Aussonderung der verschiedenen Meßergebnisse wird schon allein durch den Meßprozeß P_{ψ} in $\sum_{\varphi_0} w_{\varphi_0} P_{\varphi_0}$ d. h. ein Zustand in ein Gemisch¹ übergeführt. Dies kann unmöglich durch einen Prozeß der Form $\mathfrak{U}_t^* P_{\psi} \mathfrak{U}_t$ (im SCHRÖDINGER-Bild: Lösung von $-\frac{\hbar}{i} \dot{\psi}_t = H \psi_t$ mit dem Anfangswert $\psi_t = \psi$) geschehen, da

¹ NEUMANN, J. v.: MGQ.

hierdurch der Zustand ψ in den Zustand $\mathfrak{U}_t^* \psi$ übergeführt wird. Es stehen somit für die Zeitveränderlichkeit zwei Prozesse $\psi \rightarrow \mathfrak{U}_t^* \psi$ und $\psi \rightarrow \sum_e w_e P_{\sigma_e}$ nebeneinander. Der erste Prozeß ist bekanntlich¹ reversibel; der zweite, wie sofort ersichtlich, nicht.

Die beiden Prozesse scheinen also so wesentlich verschieden zu sein, daß eine „Erklärung“ des Meßprozesses auf Grund der Bewegungsgleichungen unmöglich scheint. Es ist aber zu bedenken, daß es auch schon in der klassischen Mechanik beim Übergang zu Systemen aus einer großen Zahl von Teilchen möglich ist, unter gewissen Annahmen (Ergodensatz), das H -Theorem, d. h. den Entropiesatz, zu beweisen. Trotz der Reversibilität im „Kleinen“ können die Vorgänge sich im „Großen“ *praktisch* irreversibel verhalten. Die ganze Thermodynamik beruht durch ihren zweiten Hauptsatz auf dieser Tatsache. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß der Meßprozeß nichts anderes ist als eine abgekürzte Schreibweise für einen komplizierten, thermodynamisch irreversiblen Prozeß, der von dem „Objekt“ an der „makroskopischen“ Apparatur ausgelöst wurde.

Daß die Meßapparatur makroskopische Ausmaße haben muß, ist sofort durch folgende Überlegung ersichtlich: Der Meßprozeß besteht in einer Kopplung eines Systems I (Objekt) an ein System II (Meßapparatur). Durch Feststellung von Eigenschaften an II will man auf I zurückschließen. Um aber an II Eigenschaften festzustellen, ist es notwendig, daß II makroskopische Dimensionen hat, da man sonst erst wieder einen weiteren Meßapparat brauchte, um II zu messen.

Wir haben bisher immer das Wort Meßapparat benutzt. Wir sehen aber, daß es im Prinzip nicht notwendig ist, daß das makroskopische System gerade von einem Physiker zum Zweck einer Messung gebaut wurde. Es kann auch ein System sein, auf das ganz im natürlichen Weltgeschehen das betrachtete mikroskopische Objekt einwirkt.

Scheint aber nicht in dem so skizzierten Meßprozeß ein innerer Widerspruch zur Quantentheorie zu stecken? Wenn im Mikroskopischen gilt: Eine Eigenschaft ist nicht als wirklich, sondern nur als möglich anzusehen, und von mehreren Eigenschaften können nur einige gleichzeitig wirklich sein, so muß sich dies doch auch auf das Makroskopische übertragen. Die obige Darstellung, daß wir an einem makroskopischen Objekt die Eigenschaften ohne weiteren Meßapparat feststellen können, kann also nicht richtig sein, niemals kann man aufhören und sagen, daß jetzt eine bestimmte Eigenschaft vorliegt, wenn man nicht einmal die Kette der wiederholten Messungen von System I durch System II, von II durch III, von III durch IV usw. abschneidet, wobei man dann die Axiome I bis III als Symbol für eine im Bewußtsein des Beobachters

¹ Siehe Fußnote 2, S. 484, und NEUMANN, J. v.: MGQ.

festgestellte Tatsache aus der physikalischen Beschreibung anzusehen hat. Dieser Gedankengang sei an dem Beispiel der Beugung von Elektronen an einem Beugungsschirm verdeutlicht:

System I sei also ein Elektron, das den Beugungsschirm passiert, System II eine Reihe von Zählrohren mit Zählwerken hinter dem Schirm. Natürlicherweise würde man den Vorgang wie folgt beschreiben: I gerät mit II in Wechselwirkung, so daß eines der Zählrohre anspricht und das zugehörige Zählwerk um eine Ziffer weiterläuft. Das Vorspringen eines der Zählwerke ist also die nachher nur noch festzustellende Eigenschaft von II. Dies scheint aber doch im Widerspruch damit zu stehen, daß das Elektron hinter dem Schirm keinen bestimmten Ort hat. Der Zustand φ des Elektrons entspricht in der Ortsdarstellung einer Welle, die vor dem Schirm die Form $e^{\frac{i}{\hbar} p r}$ entsprechend einem Impuls p des Elektrons hat und hinter dem Schirm interferiert. Die Annahme, daß das Elektron einen bestimmten Ort hinter dem Schirm hat, steht also im Widerspruch zur Versuchsanordnung. Der Zustand der Meßapparatur II sei ψ , so daß für I und II der Zustand $\varphi\psi$ ist. Durch die Wechselwirkung von I und II geht $\varphi\psi$ in einen Zustand Φ über. Φ kann aber keine bestimmte Aussage machen, welches Zählwerk weitergesprungen ist. Ebenso gut wie das Elektron keinen bestimmten Ort hat, kann also auch keines der Zählwerke angesprochen haben, denn das würde einem bestimmten Ort des Elektrons entsprechen. Erst im Moment des Beobachtens der Zählwerke ist eines als wirklich weitergerückt anzusehen. Sicher dagegen aber ist doch die Erfahrung, daß es gleichgültig ist, ob man das Zählwerk ansieht oder nicht. Gerade auf dieser „objektiven“ Fixierung der Beobachtungsergebnisse unabhängig von dem Akt des Wahrnehmens beruht die allgemeine Verbindlichkeit physikalischer Aussagen.

In einer drastischen Form ist dieser Einwand gegen die Quantentheorie einmal von SCHRÖDINGER erhoben worden: In einem abgeschlossenen System, einem geschlossenen Kasten, befindet sich ein Uranatom in einem Zählrohr, das beim Ansprechen einen Hebel auslöst, der einen Behälter mit Cyanwasserstoff zerschlägt. Außerdem sitzt in dem Kasten eine Katze. Frage, nachdem ein Tag vergangen ist: Ist die Katze tot oder nicht? Nach der Quantentheorie wäre sie weder lebendig noch tot, erst nach dem Hineinschauen in den Kasten ist die Katze wirklich tot oder lebendig, je nach der Beobachtung.

Um den Vorgang der Messung näher zu analysieren, ist erst einmal die Frage zu beantworten, wie eine Wechselwirkung von I und II aussehen muß, damit man sie als Beobachtung von I mit Hilfe des Meßinstrumentes II ansehen kann, d.h. damit erstens das System I aus einem Zustand vor der Messung in ein statistisches Gemisch der Form

$\sum_{\varphi} w_{\varphi} P_{\varphi}$ in bezug auf die Observablen des Systems I übergeht, und damit zweitens eine Beobachtung von II genügt, um über I Aussagen machen zu können. Dieses Problem möge nur kurz skizziert werden, da es schon gelöst ist¹: Es seien vor der Messung beide Systeme I und II in einem Zustand² φ bzw. ψ , so daß der Zustand von I und II $\varphi\psi$ ist. Dieser wird so (in der interaction-representation) beschaffen sein, daß vor der Zeit des Beginns der Messung (z.B. wegen der relativ großen Entfernung von I und II) der Operator U_t^* auf $\varphi\psi$ wie der Einheitsoperator wirkt. Vom Beginn der Messung, etwa von t_1 an, ändert sich $U_t^*\varphi\psi$ zeitlich bis schließlich zu einer späteren Zeit t_2 die Systeme so weit voneinander entfernt sind, daß $U_{t_2}^*\varphi\psi$ wieder konstant bleibt. Durch die Wechselwirkung ist also $\varphi\psi$ in $U_{t_2}^*\varphi\psi = U_{t_2}^* U_{t_1} \varphi\psi = U^*(t_2, t_1)\varphi\psi$ (mit $U^*(t_2, t_1) = U_{t_2}^* U_{t_1}$) übergeführt worden. Es möge sich um eine Messung einer Observablen A_I mit nicht entartetem, nur diskretem Spektrum handeln: $A_I = \sum_k \alpha_k P_{\varphi_k}$. Ist speziell vor der Messung $\varphi = \varphi_k$, so werden

wir also *verlangen*, daß auch nach der Messung der Zustand von I gleich φ_k ist, da ja eine Messung von A_I in einem Eigenzustand diesen nicht ändern soll. Nach einem bekannten Satz¹ muß also nach der Messung I + II in einem Zustand $\varphi_k \psi_k$ sein, d.h. $U^*(t_2, t_1)\varphi_k \psi = \varphi_k \psi_k$. Wegen der Normierung von $\varphi_k \psi$ muß auch ψ_k normiert sein. Für ein beliebiges $\varphi = \sum_k \varphi_k a_k$ ist also mit $\Phi = U^*(t_2, t_1)\varphi\psi$: $\Phi = \sum_k a_k \varphi_k \psi_k$. Soll durch

diese Verknüpfung von I und II eine Messung von A_I durchgeführt worden sein, so ist weiterhin zu verlangen, daß nach der Messung für das System I ein statistischer Operator der Form $W_{(I)} = \sum_k |a_k|^2 P_{\varphi_k}$ vor-

liegt, denn man hat noch keine Meßskala an II „abgelesen“, so daß $W_{(I)}$ ein Gemisch der verschiedenen Zustände φ_k mit den Wahrscheinlichkeiten $|a_k|^2$ für die einzelnen Meßwerte von A_I sein muß. Damit sich aber $W_{(I)} = \sum_k |a_k|^2 P_{\varphi_k}$ aus dem Zustand Φ ergibt, müssen die ein-

zelnen ψ_k orthogonal aufeinander sein. Dann ist $W_{(II)} = \sum_k |a_k|^2 P_{\psi_k}$.

P_{ψ_k} ist eine Eigenschaft des Systems II. In I + II ist ihr der Operator $1 \times P_{\psi_k}$ zugeordnet. Nach einer Messung von $1 \times P_{\psi_k}$ ist dann (nach Axiom III) der statistische Operator $(1 \times P_{\psi_k}) P_{\Phi} (1 \times P_{\psi_k}) = |a_k|^2 P_{\varphi_k \psi_k}$ oder normiert $P_{\varphi_k \psi_k}$. Für $P_{\varphi_k \psi_k}$ liegt aber die Eigenschaft $P_{\varphi_k} \times 1$ von I mit Sicherheit, genau wie $1 \times P_{\psi_k}$ von II vor. Es genügt also eine Messung von P_{ψ_k} an II, wonach mit Sicherheit die Eigenschaft P_{φ_k} von I feststeht.

¹ NEUMANN, J. v.: MGQ.

² Der allgemeinere Fall eines statistischen Operators ist z.B. in dem unter Fußnote 2, S. 484 angegebenen Buch untersucht.

Nachdem wir uns so orientiert haben, wie etwa die Wechselwirkung zwischen zwei Systemen auszusehen hat, damit wir von einer Messung von I durch II reden können, stellen sich uns vier Fragen:

1. Wenn die Beobachtung von II durch ein System III geschieht, ist es dann gleichgültig, ob man $I + II$ als Objekt und III als Meßapparatur oder I als Objekt und $II + III$ als Meßapparatur benutzt?

2. Wie steht es bei der Messung einer Observablen mit kontinuierlichem Spektrum?

3. Wie steht es mit der Wechselwirkung bei den wirklich benutzten Meßapparaturen?

4. Inwiefern kann man bei einer makroskopischen Apparatur davon reden, daß das Meßergebnis an ihr fixiert ist?

Die Frage 1 ist bei J. v. NEUMANN¹ diskutiert. Die Diskussion der Fragen 2 und 3 möge hier unterdrückt werden; sie sind ausführlich beschrieben in dem Buch des Verfassers².

Hier soll uns besonders die vierte Frage beschäftigen.

Als erstes ist festzustellen, daß die makroskopische Beobachtung keine Messung im Sinne der Forderungen an die Wechselwirkung zwischen Objekt und Meßapparatur wie für eine mikroskopische Messung darstellt. Vielmehr ist die Wechselwirkung des beobachteten makroskopischen Objektes mit dem „Beobachter“ willkürlich und mehr oder weniger durch die „natürlichen“ Umstände gegeben. Bei der letzten Ablesung einer Messung, d. h. bei der letzten makroskopischen Beobachtung (z. B. der Ablesung eines Zählwerkes, der Beobachtung einer Photoplatte), wird schließlich keine große Apparatur konstruiert, sondern es wird in natürlicher Umgebung eine fixierte Tatsache festgestellt. Wir sagen mit Recht eine „Tatsache“, da die Beobachtung dieser Tatsache unabhängig ist von der genauen Art ihrer Feststellung. Es wird makroskopisch nur das beobachtet, was schon als solches feststeht. An einem Stück Eisen z. B. beobachten wir makroskopisch seine Festigkeit, seine Lage, seine Ausdehnung usw., nicht aber die Ortskoordinaten aller Elektronen im Eisen oder die Impulse aller Atomkerne usw. Von allein, ohne eine Beobachtung, verhält sich das Stück Eisen schon so, daß man ihm die obigen makroskopischen Eigenschaften *zuschreiben* kann, während die anderen Eigenschaften zu ihrer Feststellung eine enorm große Meßapparatur erfordern würden, die eine genaue Messung für eine im Sinne der obigen Darstellungen mikroskopische Messung durchführen müßte.

Die Tatsache, daß man makroskopische Eigenschaften den Dingen selber zuschreiben darf, muß sich in der Formulierung der Quantenmechanik darin ausdrücken, daß der statistische Operator W eine solche

¹ NEUMANN, J. v.: MGQ.

² LUDWIG, G.: Grundlagen der Quantentheorie. Siehe Fußnote 2, S. 484.

Form hat, daß diese Eigenschaften so gut wie feststehen. Die makroskopischen Eigenschaften können natürlich verschieden ausfallen (wie etwa die Lage des obenerwähnten Stückes Eisen) und es kann sein, daß man auf Grund zu geringer Kenntnisse vor der Beobachtung die makroskopischen Eigenschaften nicht genau angeben kann. Dann ist W darzustellen als Summe oder Integral

$$W = \sum_{\nu} w_{\nu} W_{\nu}; \quad w_{\nu} \geq 0$$

von statistischen Operatoren W_{ν} , die jeder einzeln die Tatsache wiedergeben müssen, daß die makroskopischen Eigenschaften praktisch festliegen (für verschiedene W_{ν} natürlich mit etwas anderen Werten). So entsteht die erste Frage: Welches sind die W_{ν} für ein gegebenes System und wodurch sind die makroskopischen Eigenschaften zu beschreiben?

Für eine mikroskopische Messung ist es weiterhin wichtig, daß die makroskopischen Meßergebnisse fixiert, d.h. daß die Apparatur einem Gleichgewicht im thermodynamischen Sinne zustrebt, dessen Endform das Meßergebnis eingepreßt ist. In diesem Sinne wollen wir davon reden, daß das mikroskopische Objekt durch die Wechselwirkung mit der Meßapparatur eine unverwischbare Spur in der makroskopischen Welt hinterlassen hat (man denke etwa an Zählrohre und WILSON-Kameraufnahmen). So entsteht die zweite Frage: Wie kommt es, daß ein System einem Gleichgewichtszustand zustrebt, obwohl die Bewegungsgesetze in ihrem Zeitablauf umkehrbar sind?

Wir wollen die zweite Frage zuerst behandeln, da ihre Beantwortung uns natürlicherweise auf die in der ersten Frage aufgeworfenen Probleme der Darstellung makroskopischer Eigenschaften im Bilde der Quantentheorie führen wird. Die zweite Frage ist auch schon in der Partikelmechanik als Ergodenproblem bekannt. Die Behauptung, daß ein System einem Gleichgewichtszustand zustrebt, wird auch in der Quantentheorie als Ergodensatz bezeichnet.

W sei ein beliebiger statistischer Operator für das betrachtete makroskopische System, so daß $S\mathfrak{p}(W) = 1$ und damit die durch W bestimmte Erwartungswertfunktion normiert ist. Der Erwartungswert einer Observablen A soll in seiner Zeitabhängigkeit untersucht werden. Wir wollen annehmen, daß der HAMILTON-Operator ein nur diskretes Spektrum hat. Im Falle eines kontinuierlichen Spektrums können wir kein Gleichgewicht erwarten, da es dann überhaupt keinen im SCHRÖDINGER-Bild zeitunabhängigen Zustand ψ gibt. Es kann zugelassen werden, daß es neben dem diskreten auch noch ein kontinuierliches Spektrum gibt, was aber die gleich durchzuführenden Überlegungen nicht ändert. Im allgemeinen aber, wie etwa für ein in einen Kasten eingeschlossenes Gas, für ein Stück Eisen usw., ist das Spektrum des HAMILTON-Operators H diskret bis zu einer Grenzenergie, wo das System anfängt aus-

einanderzustreben, wie bei der Zerstörung des Kastens durch den Druck des Gases bei zu hoher Temperatur oder wie bei der Verdampfung des Eisens ebenfalls bei hoher Temperatur in einem nicht abgeschlossenen Raum, so daß sich außen der für das Gleichgewicht notwendige Dampfdruck nicht einstellen kann.

Als weitere Voraussetzung wollen wir annehmen, daß das Spektrum von H nicht entartet ist. Der zeitabhängige Erwartungswert lautet dann in der H -Darstellung:

$$M_t(A) = Sp(\mathfrak{U}_t A \mathfrak{U}_t^* W) = \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} e^{i\hbar^{-1}(\varepsilon - \varepsilon')t} (\varepsilon | A | \varepsilon') (\varepsilon' | W | \varepsilon).$$

Wir setzen $\varepsilon - \varepsilon' = \hbar \omega$ statt ε' als Summationsvariable:

$$M_t(A) = \sum_{\omega} e^{i\omega t} \sum_{\varepsilon} (\varepsilon | A | \varepsilon - \hbar \omega) (\varepsilon - \hbar \omega | W | \varepsilon). \quad (1)$$

Können wir erwarten, daß dieser Erwartungswert mit wachsendem t gegen einen konstanten Wert strebt? Aus der Erfahrung (z. B. BROWNSche Bewegung) wissen wir, daß der zeitlich konstante Gleichgewichtszustand, dem ein makroskopisches System zustrebt, immer noch sehr viele winzige kleine zeitliche Schwankungen zeigt. Wir können also nicht eine exakte Limesgleichung $M_t(A)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow a$ erwarten. Die zeitunabhängigen Glieder in $M(A)$ haben die Form

$$\sum_{\varepsilon} (\varepsilon | A | \varepsilon) (\varepsilon | W | \varepsilon) = Sp(A \underline{W}) \quad \text{mit} \quad \underline{W} = \sum_{\varepsilon} P_{\varepsilon} W P_{\varepsilon}. \quad (2)$$

Wir wollen zeigen, daß wenigstens im Mittel $M_t(A)$ gegen $Sp(A \underline{W})$ strebt. Dazu untersuchen wir den zeitlichen Mittelwert:

$$\frac{1}{T-S} \int_S^T [M_t(A) - Sp(A \underline{W})]^2 dt = \frac{1}{T-S} \int_S^T \left[\sum_{\omega} e^{i\omega t} g(\omega) \right]^2 dt \quad (3)$$

mit

$$g(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{für } \omega = 0 \\ \sum_{\varepsilon} (\varepsilon | A | \varepsilon - \hbar \omega) (\varepsilon - \hbar \omega | W | \varepsilon) & \text{für } \omega \neq 0, \end{cases} \quad (4)$$

wobei wir $T - S \rightarrow \infty$ gehen lassen. Können wir zeigen, daß dieser Mittelwert sehr klein wird, so bedeutet dies, daß größere zeitliche Schwankungen sehr selten sein müssen, so daß, falls $M_t(A)$ zur Zeit $t=0$ weit von $Sp(A \underline{W})$ abweicht, sich aller Wahrscheinlichkeit nach $M_t(A)$ dem Werte $Sp(A \underline{W})$ nähern wird. Es folgt aus Gl. (3) mit $g(-\omega) = \overline{g(\omega)}$:

$$Z = \lim_{T-S \rightarrow \infty} \frac{1}{T-S} \int_S^T [M_t(A) - Sp(A \underline{W})]^2 dt = \sum_{\omega} |g(\omega)|^2. \quad (5)$$

Z kann also nur dann sehr klein werden, wenn alle $|g(\omega)|$ klein sind. Ein großer Wert für ein *einziges* $|g(\omega)|$ würde es verhindern, daß $M_t(A)$ auch nur annähernd einem Grenzwert zustrebt, wie wir weiter unten an einem Beispiel noch explizit zeigen werden.

Bei der Abschätzung von Z lassen wir uns von dem leiten, was wir zu erreichen hoffen. Die Größe Z hängt wesentlich von der absoluten Größe von A ab, d.h. multipliziert man A mit einem Faktor λ , so multipliziert sich Z mit λ^2 . Als vernünftiges Maß für die „Größe“ von A wollen wir den Erwartungswert von A^2 für den statistischen Operator \underline{W} wählen:

$$\underline{M}(A^2) = Sp(A^2 \underline{W}) = \sum_{\varepsilon \varepsilon'} |(\varepsilon|A|\varepsilon')|^2 (\varepsilon|W|\varepsilon). \quad (6)$$

Wir hoffen also, $Z \leq \delta \underline{M}(A^2)$ mit $\delta \ll 1$ zeigen zu können. Da $Sp(W) = 1$ vorausgesetzt war, kann W ein nur diskretes Spektrum haben, denn W ist dann vollstetig¹. Wir können also $W = \sum_{\nu} w_{\nu} P_{\nu\nu}$ schreiben.

Die entscheidende Voraussetzung, die wir jetzt einführen müssen, ist das Nichtvorhandensein von „Resonanzfrequenzen“ ω ; das soll heißen: Eine bestimmte Frequenz $\hbar \omega = \varepsilon - \varepsilon' \neq 0$ ist gerade nur durch diese eine einzige „Termdifferenz“ $\varepsilon - \varepsilon'$ herstellbar, oder anders ausgedrückt: es gibt keine gleichen Termdifferenzen $\varepsilon - \varepsilon'$. Es ist allerdings nicht notwendig, dies für alle Differenzen $\varepsilon - \varepsilon'$ zu verlangen. Erstens sind einige „wenige“ Ausnahmen (d.h. die Zahl der Resonanzen $\varepsilon - \varepsilon'$ mit $E_1 \leq \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2} \leq E_2$ soll klein sein gegenüber der Zahl der Eigenwerte ε mit $E_1 \leq \varepsilon \leq E_2$) erlaubt, wie sich der Leser leicht an Hand der folgenden Ableitungen klar machen kann. Zweitens braucht für „große“ Differenzen $\varepsilon - \varepsilon'$, d.h. für solche, für die die Zeit $\frac{\hbar}{\varepsilon - \varepsilon'}$ in jeder makroskopischen Messung unter der Beobachtungsgenauigkeit liegt, nichts vorausgesetzt zu werden:

Jede makroskopische Observable ist ein zeitlicher Mittelwert über eine kleine Zeit τ . Statt $e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon - \varepsilon')t} (\varepsilon|A|\varepsilon')$ wird man daher makroskopisch etwa (z.B. mit einer GAUSSschen Verteilung der Breite τ)

$$\begin{aligned} A_m &= \frac{\sqrt{\pi}}{\tau} \int e^{-\frac{(t'-t)^2}{\tau^2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon - \varepsilon')t'} (\varepsilon|A|\varepsilon') dt' \\ &= e^{-\frac{\tau^2}{4\hbar^2}(\varepsilon - \varepsilon')^2} e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon - \varepsilon')t} (\varepsilon|A|\varepsilon') \end{aligned}$$

¹ Wir zeigen erst, daß $W^{\frac{1}{2}}$ (das existiert, da $W \geq 0$!) vollstetig ist. Sind die Matricelemente von $W^{\frac{1}{2}}$ gleich $w_{\nu\mu}$, so folgt für die Matricelemente von W : $w_{\nu\varrho} = \sum_{\mu} w_{\nu\mu} w_{\mu\varrho}$ und damit $\sum_{\nu\mu} |w_{\nu\mu}|^2 = \sum_{\nu\mu} w_{\nu\mu} w_{\mu\nu} = \sum w_{\nu\nu} = Sp(W) = 1$ also konvergent, so daß $W^{\frac{1}{2}}$ vollstetig ist. Da aus $f_n \rightarrow f$ also $W^{\frac{1}{2}} f_n \rightarrow W^{\frac{1}{2}} f$ folgt, so daraus durch nochmaliges Anwenden von $W^{\frac{1}{2}}$ erst recht $W f_n \rightarrow W f$, so daß auch W vollstetig ist.

zu setzen haben, so daß für $|\varepsilon - \varepsilon'| > \frac{\hbar}{\tau} A_m$ praktisch Null ist. Ist in (3) aber $(\varepsilon|A|\varepsilon')$ gleich Null, so brauchen wir keine Annahmen über $\varepsilon - \varepsilon'$ zu machen¹.

Die Differenzen $\varepsilon - \varepsilon'$ seien nun also alle voneinander verschieden, sobald sie einen Wert \hbar/τ unterschreiten. Man kann dann statt (4) schreiben:

$$g(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{für } \omega = 0 \\ (\varepsilon|A|\varepsilon')(\varepsilon'|W|\varepsilon) & \text{für ein einziges } \varepsilon - \varepsilon' = \hbar\omega. \end{cases}$$

Wir wollen zuerst für einen Zustand $W = P_\psi$ die Größe Z abschätzen. Es ist dann $(\varepsilon'|W|\varepsilon) = (\varepsilon'|\psi)(\psi|\varepsilon)$ und somit

$$Z = \sum_{\omega} |g(\omega)|^2 \leq \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |(\varepsilon|A|\varepsilon')(\varepsilon'|\psi)(\psi|\varepsilon)|^2.$$

Das Ungleichheitszeichen steht, weil wir eigentlich das Glied mit $\varepsilon = \varepsilon'$ hätten fortlassen müssen, wenn wir exakt Z erhalten wollten. Indem wir $m = \text{Max}_{\varepsilon, \varepsilon'} |(\varepsilon|A|\varepsilon')(\varepsilon'|\psi)|$ herausziehen, wird

$$Z \leq m \sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |(\varepsilon|A|\varepsilon')| |(\varepsilon'|\psi)| |(\psi|\varepsilon)|^2.$$

Mit Hilfe der SCHWARZschen Ungleichung folgt:

$$Z \leq m \left[\sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |(\varepsilon|A|\varepsilon')|^2 |(\psi|\varepsilon)|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[\sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |(\varepsilon'|\psi)|^2 |(\psi|\varepsilon)|^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Da z. B. $\sum_{\varepsilon} |(\psi|\varepsilon)|^2 = \|\psi\|^2 = 1$ ist, ergibt sich mit $\underline{W}_\psi = \sum_{\varepsilon} P_\varepsilon P_\psi P_\varepsilon$:

$$Z \leq m [Sp(A^2 \underline{W}_\psi)]^{\frac{1}{2}}.$$

Wir schreiben $m = \delta [Sp(A^2 \underline{W}_\psi)]^{\frac{1}{2}}$. Dann ist

$$Z \leq \delta [Sp(A^2 \underline{W}_\psi)].$$

Es kommt also darauf an, zu erkennen, unter welchen Bedingungen für A die Größe δ sehr klein gegen 1 ist:

$$\delta^2 = \frac{\text{Max}_{\varepsilon, \varepsilon'} |(\varepsilon|A|\varepsilon')| |(\varepsilon'|\psi)|^2}{\sum_{\varepsilon, \varepsilon'} |(\varepsilon|A|\varepsilon')|^2 |(\psi|\varepsilon)|^2}.$$

Sind ε_0 und ε'_0 die Werte, für die $m = |(\varepsilon_0|A|\varepsilon'_0)(\varepsilon'_0|\psi)|$ ist, so folgt

$$\delta^2 \leq \frac{|(\varepsilon_0|A|\varepsilon'_0)|^2}{\sum_{\varepsilon} |(\varepsilon|A|\varepsilon_0)|^2}.$$

Ist N_ν z. B. die Zahl derjenigen $|(\varepsilon|A|\varepsilon'_0)|$, für die

$$\frac{1}{\nu-1} |(\varepsilon_0|A|\varepsilon'_0)| > |(\varepsilon|A_\nu|\varepsilon'_0)| \geq \frac{1}{\nu} |(\varepsilon_0|A|\varepsilon'_0)|,$$

¹ Observablen, für die $(\varepsilon|A|\varepsilon')$ für große $|\varepsilon - \varepsilon'|$ ungleich Null ist, sind also sicher keine makroskopischen Observablen.

so folgt

$$\delta \leq \left(\sum_{\nu} \frac{N_{\nu}}{\nu^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Damit $\delta \ll 1$ ist, müssen also die Zahlen N_{ν} sehr groß sein. Anschaulich kann man kurz sagen: Unter den Matrixelementen $(\varepsilon | A | \varepsilon')$ müssen immer sehr viele etwa gleiche Größenordnung haben. Dies wäre also eine Forderung an die Observablen, die wir später makroskopische Observablen nennen wollen.

Bevor wir die gefundenen Bedingungen in ihrer physikalischen Bedeutung weiter diskutieren, wollen wir kurz zeigen, daß dann auch der allgemeinere Fall $W = \sum_{\nu} w_{\nu} P_{\nu}$ eine geringe zeitliche Schwankung zeigt. Es ist $\underline{W} = \sum_{\nu} w_{\nu} \underline{W}_{\nu}$. Dann wird mit $M_t(A) = \sum_{\nu} w_{\nu} M_t(A)_{\nu}$,[†] unter Benutzung der SCHWARZSchen Ungleichung

$$\begin{aligned} Z &= \lim_{T-S \rightarrow \infty} \frac{1}{T-S} \int_S^T \left[\sum_{\nu} w_{\nu} (M_t(A)_{\nu} - Sp(A \underline{W}_{\nu})) \right]^2 dt \\ &\leq \lim_{T-S \rightarrow \infty} \frac{1}{T-S} \int_S^T \sum_{\nu} w_{\nu} [M_t(A_{\nu}) - Sp(A \underline{W}_{\nu})]^2 dt \dagger\dagger \\ &\leq \sum_{\nu} w_{\nu} \delta \cdot \underline{M}(A^2)_{\nu} = \delta \underline{M}(A^2). \end{aligned}$$

Damit ist der Ergodensatz bewiesen, falls die Observable A und das Spektrum von H den obigen Bedingungen genügen. Sind diese Bedingungen physikalisch sinnvoll und notwendig?

Als Beispiel dafür, wo die Bedingung, daß die $\varepsilon - \varepsilon'$ verschieden sind, verletzt ist, wollen wir annehmen, daß alle $\varepsilon_{\nu} = \nu \varepsilon_0$ sind. Dann hat $M_t(A)$ nach (1) die Form einer FOURIER-Reihe

$$M_t(A) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} e^{i\mu\omega_0 t} \sum_{\nu} (\varepsilon_{\nu} | A | \varepsilon_{\nu-\mu}) (\varepsilon_{\nu-\mu} | W | \varepsilon_{\nu}),$$

deren Amplituden für $\mu \neq 0$ nur dann (bei beliebigem W) sehr klein werden, wenn A praktisch nur Diagonalelemente hat, d.h. eine Funktion der Energie H ist.

Ist die Bedingung für die Frequenzen $\hbar\omega = \varepsilon - \varepsilon'$ erfüllt, aber z.B. $(\varepsilon_1 | A | \varepsilon_2) = (\varepsilon_2 | A | \varepsilon_1) = 1$ und alle anderen Matrixelemente gleich Null, so ist

$$M_t(A) = \text{Realteil von } [2e^{i\omega t} (\varepsilon_2 | W | \varepsilon_1)]$$

[†] $M_t(A)_{\nu}$ gleich $M_t(A)$ für $W = P_{\nu}$.

^{††} $(\sum_{\nu} w_{\nu} X_{\nu})^2 = [\sum_{\nu} w_{\nu}^{\frac{1}{2}} (\omega_{\nu}^{\frac{1}{2}} X_{\nu})]^2 \leq [\sum_{\nu} w_{\nu}] \cdot [\sum_{\nu} w_{\nu} X_{\nu}^2]$.

mit $\hbar\omega = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$. $M_t(A)$ schwankt also für alle Zeiten periodisch hin und her. Für Z erhält man nach (5):

$$Z = 2 |(\varepsilon_2 | W | \varepsilon_1)|^2$$

und

$$\underline{M}(A) = (\varepsilon_1 | W | \varepsilon_1) + (\varepsilon_2 | W | \varepsilon_2).$$

Es braucht also $\frac{Z}{\underline{M}(A^2)}$ durchaus nicht klein gegen 1 zu sein.

Die erste Bedingung an die Frequenzen besagt physikalisch, daß die Bewegung nicht periodisch sein darf, $M_t(A)$ darf nicht die Form einer FOURIER-Reihe annehmen. Das ist sehr vernünftig, denn alle Gegenbeispiele gegen den Ergodensatz, wie z.B. die Bewegung von Teilchen ohne Wechselwirkung in einem rechteckigen Kasten, verletzen diese Bedingung. Die zweite Bedingung an die Observablen A besagt, daß es zwar prinzipiell möglich ist, sich solche Observablen und entsprechende Meßvorschriften auszudenken, daß der Erwartungswert einer solchen Observablen genau mit einer der „Übergangsfrequenzen“ $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\hbar}$ des Systems hin und her pendelt, daß wir aber annehmen müssen, daß eine solche *genaue* Unterscheidung verschiedener Energiewerte ε und Frequenzen $\frac{(\varepsilon - \varepsilon')}{\hbar}$ nur mit Hilfe mikroskopischer Meßmethoden möglich ist. Wir werden daher mit Recht erwarten, daß diejenigen Observablen, die einer makroskopischen Beobachtung zugänglich sind, alle die obige Forderung an A erfüllen.

Es bleiben dann noch die Fragen offen: Inwiefern können wir die makroskopischen Eigenschaften dem System selbst zuschreiben und welche physikalische Bedeutung hat der Operator $\underline{W} = \sum_{\varepsilon} P_{\varepsilon} W P_{\varepsilon}$ für den stabilen Gleichgewichtszustand?

Die Beantwortung dieser beiden Fragen soll in Teil II erfolgen.

II. Teil.

Die Antwort auf die erste Frage läuft darauf hinaus, zu zeigen, daß das Verhalten makroskopischer Systeme nur von den makroskopischen Eigenschaften abhängt, d.h. daß diese Eigenschaften eine klassische Physik mit determiniertem Zeitablauf ergeben. Wir müssen also einen geeigneten Grenzübergang von der mikroskopischen Physik zur klassischen Physik finden, der uns allerdings durch den Ergodensatz nahegelegt wird.

Alle beschränkten Operatoren A , für die $Sp(A^*A) < \infty$ ist bilden einen HILBERT-Raum \mathfrak{q} . Das erkennt man sofort, da A durch eine Reihe von Matricelementen $\alpha_{\nu\mu}$ mit $\sum_{\nu\mu} |\alpha_{\nu\mu}|^2 = Sp(A^*A) < \infty$ gegeben ist und der HILBERT-Raum dieser A mit dem Raum der Zahlenfolgen

identisch ist, wenn man noch das innere Produkt durch:

$$(A, B) = Sp(A^* B) \quad (1)$$

definiert. Der Erwartungswert einer Observablen A im Falle eines statistischen Operators W ist dann

$$M(A) = (W, A). \quad (2)$$

Da für einen Projektionsoperator $E: Sp(E^* E) = Sp(E) = \text{Dimension des zu } E \text{ gehörigen Projektionsraumes } \mathfrak{s}$ ist, gehören nur diejenigen Eigenschaften dem Operatorenraum \mathfrak{q} an, deren zugeordnete Teilräume eine endliche Dimension haben.

Die Zeitveränderlichkeit (im HEISENBERG-Bild) ist durch einen unitären Operator T_t in \mathfrak{q} gegeben:

$$T_t A = \mathfrak{U}_t A \mathfrak{U}_t^*. \quad (3)$$

Den Ergodensatz können wir dann so formulieren, daß $(W, T_t A) = (T_t^* W, A)$ für eine Reihe von Observablen A mit größter Wahrscheinlichkeit einem Grenzwert (\underline{W}, A) zustrebt. Als unitärer Operator läßt sich T_t schreiben:

$$T_t = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dF_\omega, \quad (4)$$

wo die Spektralschar F_ω , als Operatoren für die Elemente von \mathfrak{q} , durch (mit $H = \sum_\varepsilon \varepsilon P_\varepsilon$)

$$F_\omega A = \sum_{\substack{\varepsilon \varepsilon' \\ \varepsilon - \varepsilon' \leq \hbar \omega}} P_\varepsilon A P_{\varepsilon'} \quad (5)$$

gegeben ist. F_ω macht an der Stelle $\omega = 0$ den Sprung:

$$(F_0 - F_{0-}) A = \sum_\varepsilon P_\varepsilon A P_\varepsilon. \quad (6)$$

Für andere ω ist der Sprung, falls die Voraussetzungen des Ergodensatzes erfüllt sind, daß ein $\hbar \omega = \varepsilon - \varepsilon'$ sich durch keine weiteren Term-differenzen darstellen läßt, $(F_\omega - F_{\omega-}) A = P_\varepsilon A P_{\varepsilon'}$ mit $\varepsilon - \varepsilon' = \hbar \omega$ nur sehr „gering“ im Vergleich zu der Summe (6), die für $(F_0 - F_{0-}) A$ aus „vielen“ Summanden $P_\varepsilon A P_{\varepsilon'}$ besteht. \underline{W} ergibt sich aus W durch $\underline{W} = (F_0 - F_{0-}) W$.

Die Darstellung der Observablen als (die „reellen“ = HERMITESCHEN) Elemente des HILBERT-Raumes \mathfrak{q} steht in unmittelbarer Korrespondenz zum Partikelbild, wo die Observablen als Funktionen $f(p_i, q_i)$ im Phasenraum Elemente eines HILBERT-Raumes \mathfrak{R} sind. Auch die Zeitveränderlichkeit ist durch eine unitäre Transformation V_t gegeben¹. Das Korre-

¹ Zum Beispiel NEUMANN, J. v.: Proc. Nat. Acad. U.S.A. 18, 70 (1932).

spondenzprinzip ist nichts anderes, als ein Strukturvergleich von \mathfrak{R} mit q . Der Ergodensatz im Partikelbild läßt sich jetzt sehr leicht formulieren: Wir vermuten, daß

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T-S} \int_S^T |(f, V_t g) - (f, g^*)|^2 dt = 0 \quad (7)$$

ist, wenn die Spektraloperatoren E_ω von $V_t = \int e^{i\omega t} dE_\omega$ bis auf die Stelle $\omega = 0$ stetig sind und $g^* = (E_0 - E_0^-)g$ gesetzt wird. Wir können $f(p_i, q_i)$ als Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum und $g(p_i, q_i)$ als Observable ansehen; dann ist $(f, V_t g)$ der Erwartungswert von $g_t = V_t g$. Zum Beweis des Ergodensatzes betrachten wir den Operator $U_t = V_t - (E_0 - E_0^-)$, der eine überall stetige Spektraldarstellung E'_ω hat. Es ist $(f, V_t g) - (f, g^*) = (f, U_t g)$. Dann ist mit $(f, E'_\omega g) = F(\omega)$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T-S} \int_S^T \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dF(\omega) \right|^2 dt = 0 \quad (8)$$

zu beweisen, wobei $F(\omega)$ stetig ist.

Mit $\omega - \omega' = x$ ist

$$\left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dF(\omega) \right|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixt} \int_{-\infty}^{+\infty} dF(\omega) \overline{dF(\omega - x)}.$$

Setzen wir $G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F(\omega - x)} dF(\omega)$, so ist $G(x)$ stetig und

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{T-S} \int_S^T \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixt} dG(x) dt \right| &\leq \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{e^{ixT} - e^{ixS}}{ix(T-S)} \right| d|G(x)| \\ &\leq \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} d|G(x)| + \frac{2}{\varepsilon(T-S)} \int_{-\infty}^{+\infty} d|G(x)| \\ &= |G(\varepsilon)| - |G(-\varepsilon)| + \frac{2}{\varepsilon(T-S)} |(f, g)|^2. \end{aligned}$$

Man wähle erst ε so klein, daß das erste Glied kleiner als δ , dann $T-S$ so groß, daß auch das zweite Glied kleiner als δ wird, womit (8) bewiesen ist.

Die Gegenüberstellung von q und \mathfrak{R} macht uns deutlich, wie sich die klassische Physik (wie Mechanik und Thermodynamik) aus der Quantentheorie ergibt. Wir erkennen auch, worauf der Ergodensatz in der Quantentheorie beruht: Für gewisse Operatoren A als Elemente von q ist $F_\omega A$ bis auf den wesentlichen Sprung bei $\omega = 0$ so gut wie stetig: $F_\omega A$ ändert sich außerhalb $\omega = 0$ nur um viele sehr kleine Sprünge $P_\varepsilon A P_{\varepsilon'}$, die einen praktisch stetigen Verlauf von $F_\omega A$ ergeben, wenn es viele Matricelemente $(\varepsilon|A|\varepsilon')$ gleicher Größenordnung gibt.

Bevor wir nun versuchen, durch Mittelwertbildung von der Quantentheorie zur klassischen Physik zu gelangen, müssen wir das Problem der unabhängigen Integrale oder unabhängigen Teilbewegungen eines physikalischen Systems klären. Auch wenn in der klassischen Partikelmechanik E_ω nur für $\omega = 0$ unstetig ist, so ist der erreichte „Endzustand“, d. h. die Wahrscheinlichkeitsverteilung $(E_0 - E_0^-)f = f^*$, für die $(f, V_t g) \rightsquigarrow (f, g^*) = (f^*, g)^\dagger$ ist, nicht notwendig nur eine Funktion der Energie $E = H(p_i, q_i)$. In dem zu $E_0 - E_0^-$ gehörigen Projektionsraum liegen alle Funktionen $F(E) = F(H(p_i, q_i))$; er braucht aber nicht allein durch diese Funktionen aufgespannt zu werden. Dann muß es noch ein weiteres „Integral“ $G(p_i, q_i)$ geben, das in diesem Projektionsraum liegt und keine Funktion von $H(p_i, q_i)$ ist. Für alle Elemente f des Projektionsraumes ist $V_t f = f$, d. h. f zeitlich konstant. Wir wollen ein System im engeren Sinne ergodisch nennen, wenn es keine anderen „Integrale“ als die Funktionen der Energie besitzt. Der Endzustand, dem ein solches System zustrebt, ist dann also *allein* durch die Energie bestimmt. Existiert noch ein weiteres Integral (d. h. ist das System nur im weiteren Sinne ergodisch), so zerfällt die Bewegung in unabhängige Teilbewegungen, je nach dem Wert des Integrals G . Was entspricht in der Quantentheorie diesen Begriffsbildungen? Sicherlich nicht nur die Entartung der mikroskopischen Energiewerte: Denken wir uns z. B. zwei makroskopische Teilsysteme I und II, die ohne Wechselwirkung miteinander sind. Die Energieeigenwerte von I seien η_I , die von II η_{II} , dann sind die von I + II gleich $\varepsilon = \eta_I + \eta_{II}$, d. h. alle möglichen Summen der η_I und η_{II} . Es kann aber sein, daß alle diese ε verschieden sind. Trotzdem ist z. B. die Energie des Systems I (nicht nur die von I + II) ein makroskopisch beobachtbares Integral der Bewegung. Auch wenn I + II im weiteren Sinne ergodisch ist, d. h. einem Gleichgewichtszustand zustrebt, so ist dieser doch nicht allein durch die Energie von I + II, sondern auch noch durch die Einzelenergien von I und II zu charakterisieren.

Hier hilft uns die Tatsache weiter, daß die Integrale Anlaß zu unabhängigen Teilbewegungen sind. Wir glauben, die richtige Formulierung in folgendem zu sehen:

Man betrachte alle Eigenfunktionen φ_ν des Energieoperators, für die die Eigenwerte ε_ν in ein Intervall E_1 bis E_2 fallen. Die Zahl dieser Eigenfunktionen sei sehr groß, was für jedes makroskopische System der Fall ist, wenn man $E_2 - E_1$ von makroskopischer Größenordnung wählt. Kann man die ε_ν dieses Intervalls so mit zwei Indizes umnummerieren: $\varepsilon_{\varrho\sigma}$, so daß alle Differenzen $\varepsilon_{\varrho\sigma} - \varepsilon_{\varrho'\sigma'}$ bei festem σ, σ' für alle ϱ gleich sind,

† Das Zeichen \rightsquigarrow soll dabei andeuten, daß diese Konvergenz nicht als Operatorkonvergenz im HILBERT-Raum gilt, sondern als eine Konvergenz, die für alle makroskopischen Eigenschaften erfüllt ist und den Ergodensatz (7) bzw. I (5) ($Z \rightarrow 0$) beschreibt.

so wollen wir sagen, daß die Energie nicht das einzige unabhängige Integral der Bewegung ist. Aus $\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{q'\sigma'} = \varepsilon_{q'\sigma} - \varepsilon_{q\sigma'}$ folgt aber auch $\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{q'\sigma} = \varepsilon_{q\sigma'} - \varepsilon_{q'\sigma'}$, d.h. daß die Differenzen $\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{q'\sigma}$ bei festem q, q' unabhängig von σ sind. Observablen A mit Matrizen $(q\sigma|A|q'\sigma') = \delta_{qq'}(\sigma|A|\sigma')$ sind dann in ihrer zeitlichen Veränderlichkeit $e^{i(\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{q'\sigma'})t}$ unabhängig von q . Wir können daher folgende Konstruktion durchführen: Den von den $q_r = q_{\varepsilon\sigma}$ (mit $E_1 < \varepsilon_r < E_2$) aufgespannten Teilraum r können wir formal als $\mathfrak{s} \times t$ schreiben, wenn wir in \mathfrak{s} eine Basis χ_{σ} , in t eine ψ_{σ} wählen und $q_{\varepsilon\sigma} = \chi_{\sigma} \psi_{\sigma}$ setzen. Die Observablen, deren Operatoren allein in \mathfrak{s} oder allein in t wirken wie die oben angeführte Observable A sind dann in ihrem zeitlichen Ablauf unabhängig voneinander. Wir wollen weiter verlangen, wenn wir von makroskopisch unabhängiger Bewegung sprechen, daß t und \mathfrak{s} größenordnungsmäßig dieselbe Dimension haben (also z.B. r oder \mathfrak{s} nicht etwa von der Dimension 1 oder 2 sind).

Man könnte einwenden, daß unter den gemachten Voraussetzungen über $\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{q'\sigma'}$, das System nicht (im weiteren Sinne) ergodisch sein könnte. Das ist nicht der Fall, denn ist z.B. die Dimension von $\mathfrak{s} = \text{Dimension von } t = N$, so ist die Dimension von r gleich N^2 und die Zahl N der „Resonanzfrequenzen“ $\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{q'\sigma'}$ klein gegen die Zahl N^2 der Eigenwerte $\varepsilon_{q\sigma}$ zwischen E_1 und E_2 . Das ergodische Verhalten des Systems wird aus dem folgenden noch deutlicher hervortreten.

Obwohl wir nur voraussetzen, daß die Energieeigenwerte $\varepsilon_{q\sigma}$ aus einem makroskopischen Energieintervall die geforderte Eigenschaft haben, wollen wir, um die Rechnungen nicht zu komplizieren, annehmen, daß der ganze HILBERT-Raum des Systems $\mathfrak{H} = t \times \mathfrak{s}$ ist, so daß die Operatoren aus t und \mathfrak{s} in ihrer zeitlichen Entwicklung unabhängig voneinander sind. Wir wählen ein q_0 aus und setzen $\varepsilon_{q_0\sigma} = \beta_{\sigma}$ und $\varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{q_0\sigma} = \eta_{\sigma}$, denn dieser Wert η_{σ} ist ja nach den Voraussetzungen über die $\varepsilon_{q\sigma}$ unabhängig von σ . Dann ist $\varepsilon_{q\sigma} = \eta_{\sigma} + \beta_{\sigma}$. Wenn wir in t einen HAMILTON-Operator $H_t = \sum_{\sigma} \eta_{\sigma} P_{\chi_{\sigma}}$ und in \mathfrak{s} $H_s = \sum_{\sigma} \beta_{\sigma} P_{\psi_{\sigma}}$ definieren, so ist $H = H_t \times 1 + 1 \times H_s$ und die Zeitabhängigkeit der Operatoren aus t durch H_t , aus \mathfrak{s} durch H_s gegeben. Die so durchgeführte Aufspaltung der Form $\mathfrak{H} = t \times \mathfrak{s}$ und damit der Bewegung in die zwei Teilbewegungen in t und \mathfrak{s} besagt im allgemeinen nicht etwa, daß t (und damit auch \mathfrak{s}) der HILBERT-Raum für einen Teil der Korpuskeln ist, die das System zusammensetzen. Wir werden weiter unten sehen, daß die Anwendbarkeit der klassischen, makroskopischen Mechanik gerade darauf beruht, daß man gewisse „Koordinaten“ (wenigstens annähernd) durch einen Raum t in der Form $\mathfrak{H} = t \times \mathfrak{s}$, „abseparieren“ kann.

Wir wollen nun annehmen, daß \mathfrak{H} so weit als möglich in unabhängige Teilbewegungen $\mathfrak{H} = t \times \mathfrak{s} \times u \times \dots$ zerlegt ist. Als ersten Schritt versuchen wir, in einem dieser Räume t, \mathfrak{s}, \dots durch eine Mittelung zu

einer klassischen Beschreibung zu gelangen, um dann nachträglich die Zusammensetzung $t \times s \times u \dots$ zu vollziehen. Betrachten wir deshalb den Raum t . Die Energieeigenwerte seien η_e . Mit $E_{e\sigma} = \frac{1}{2}(\eta_e + \eta_\sigma)$ und $\hbar\omega_{e\sigma} = \eta_e - \eta_\sigma$ setzen wir $\varrho(E, \omega) \Delta E \Delta \omega = \text{Zahl der Punkte, d. h. der Paare } (E_{e\sigma}, \omega_{e\sigma}) \text{ mit } E < E_{e\sigma} < E + \Delta E, \omega < \omega_{e\sigma} < \omega + \Delta \omega$. $\varrho(E, \omega)$ ist also die mittlere Dichte der Wertepaare $(E_{e\sigma}, \omega_{e\sigma})$.

Ist das System im engeren Sinne ergodisch, so ist $\varrho(E, \omega) = \sigma(E) \delta(\omega) + \tau(E, \omega)$, wobei $\sigma(E)$ und $\tau(E, \omega)$ stetig sind und $\delta(\omega)$ die δ -Funktion ist, entsprechend der Tatsache, daß es für den exakten Wert $\omega = 0$ eine gegenüber 1 große Zahl $\sigma(E) \Delta E$ von Paaren $(E_{e\sigma} = \eta_e, \omega_{e\sigma} = 0)$ mit $E < \eta_e < E + \Delta E$ gibt.

Es ist $\varrho(E, -\omega) = \varrho(E, \omega)$. $\varrho(E, \omega)$ ist entscheidend für das makroskopische Verhalten des Systems. $\varrho(E, \omega)$ ist dabei nur für kleine $|\omega|$ von Bedeutung, wie sich aus den Überlegungen zur zeitlichen Mitteilung von I, S. 492 ergibt.

Die Funktion

$$P(E, \omega) = \int_{-\infty}^E \int_{-\infty}^{\omega} \varrho(E', \omega') dE' d\omega'$$

ist die Zahl der „Punkte“ $(E_{e\sigma}, \omega_{e\sigma})$ mit $E_{e\sigma} \leq E, \omega_{e\sigma} \leq \omega$. Im ergodischen Falle wächst $P(E, \omega)$ stetig mit E und ω bis auf die Sprungstelle

$\omega = 0$, wo $P(E, 0) - P(E, 0^-) = \int_{-\infty}^E \sigma(E') dE'$ ist. Im nicht ergodischen

Falle können noch weitere Sprungstellen $\omega_\nu (\nu = 1, 2, \dots)$ von $P(E, \omega)$ vorhanden sein, d. h. weitere Singularitäten $\sigma_\nu(E) \delta(\omega - \omega_\nu)$ von $\varrho(E, \omega)$. Wir setzen im folgenden $\omega_0 = 0$, dann durchläuft ω_ν alle Sprungstellen von $P(E, \omega)$.

Als makroskopische Observalbe wollen wir eine solche bezeichnen, deren Matrix $(\eta | A | \eta')$ als Funktion von $E = \frac{1}{2}(\eta + \eta')$ und $\omega = \frac{1}{2}(\eta - \eta')$ außerhalb der Sprungstellen ω_ν relativ „glatt“ ist und für $\omega = \omega_\nu$ als Funktion von E ebenfalls relativ glatt ist. An den Stellen ω_ν darf also $(\eta | A | \eta')$ ganz andere Werte annehmen als für ω -Werte in der Nähe von ω_ν . Dieses „Glattsein“ ist dadurch definiert, daß man im folgenden Summen durch Integrale ersetzen darf. Einer makroskopischen Observablen können wir dann eine Funktion

$$F(E, \omega) = (\eta | A | \eta') \quad (9)$$

zuordnen. Es folgt $F(E, -\omega) = \overline{F(E, \omega)}$. Der Erwartungswert wird dann:

$$\begin{aligned} (W, A) &= Sp(WA) = \sum_{\nu\mu} (\eta_\nu | \overline{W} | \eta_\mu) (\eta_\nu | A | \eta_\mu) \\ &= \sum_{\substack{\Delta E \\ \Delta \omega}} F(E, \omega) \sum_{\nu\mu} (\eta_\nu | \overline{W} | \eta_\mu), \end{aligned}$$

wobei sich \sum' über alle η_ν, η_μ mit $2E < \eta_\nu + \eta_\mu < 2(E + \Delta E)$ und $\hbar \omega < \eta_\nu - \eta_\mu < \hbar(\omega + \Delta\omega)$ erstreckt. Wir setzen

$$\sum'_{\nu\mu} (\eta_\nu | W | \eta_\mu) = w(E, \omega) \varrho(E, \omega) \Delta E \Delta \omega,$$

so daß $w(E, \omega)$ ein Mittelwert von $(\eta_\nu | W | \eta_\mu)$ im Intervall $\Delta E, \Delta \omega$ ist. Es ist wie oben für $F(E, \omega)$ auch $w(E, -\omega) = \overline{w(E, \omega)}$. Dann wird:

$$(W, A) = \int \overline{w(E, \omega)} F(E, \omega) dP(E, \omega). \quad (10)$$

Hat $(\eta | A | \eta')$ nicht von vornherein die gewünschte „glatte“ Form, so können wir zu der Observablen A die Observable A_m definieren durch

$$\sum'_{\nu\mu} (\eta_\nu | A | \eta_\mu) = \int_{\Delta E} \int_{\Delta \omega} F(E, \omega) dP(E, \omega) \quad (11a)$$

und

$$(\eta | A_m | \eta') = F(E, \omega). \quad (11b)$$

Da $\Delta \omega$ als Intervall um eine Sprungstelle ω_ν beliebig klein gewählt werden darf, ohne daß nur noch sehr wenige $E_{\nu\mu}, \omega_{\nu\mu}$ in dem Intervall $\Delta E \Delta \omega$ liegen, folgt, daß $F(E, \omega_\nu)$ ganz andere Werte haben kann als $F(E, \omega)$ für ω nahe bei ω_ν .

Den nach (11) gebildeten „Mittelwert“ A_m von A wollen wir den makroskopischen Mittelwert von A nennen. Falls $F(E, \omega)$ für große $|\omega|$ nicht verschwindet, so kann man dies durch zeitliche Mittelung (I, S. 492) erreichen.

Alle so definierten makroskopischen Observablen können wir also durch eine Funktion $F(E, \omega)$ charakterisieren, die für große Werte von $|\omega|$ Null wird. Der Erwartungswert mit einer statistischen Dichtefunktion $w(E, \omega)$ ist dann durch (10) gegeben:

$$(w, F) = \int \overline{w(E, \omega)} F(E, \omega) dP(E, \omega). \quad (11)$$

Damit sind wir vom HILBERT-Raum q zu einem HILBERT-Raum \bar{q} übergegangen, dessen Elemente Funktionen von E und ω sind, wobei das innere Produkt durch (11) definiert ist und die Erwartungswerte der „makroskopischen Observablen“ in beiden Räumen q und \bar{q} praktisch dieselben Werte liefern. Es bleibt noch die Zeitabhängigkeit der Observablen von q nach \bar{q} zu übersetzen. Für die Spektralschar F_ω der unitären Zeittransformationen $T_t = e^{i\omega t} dF_\omega$ ist in q nach (5):

$$(\eta_\nu | F_\omega A | \eta_\mu) = \begin{cases} (\eta_\nu | A | \eta_\mu) & \text{für } \omega \leq \omega' \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Somit wird in \bar{q} :

$$F_\omega F(E, \omega) = \begin{cases} F(E, \omega) & \text{für } \omega \leq \omega' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

und damit die $A_t = \int e^{i\omega t} dF_\omega A_0$ zugeordnete Funktion

$$F_t(E, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dF_\omega F_0(E, \omega).$$

F_ω ist in \bar{q} ein Projektionsoperator mit den Sprungstellen ω_ν , denn

$$\|F_\omega F\|^2 = (F_\omega F, F_\omega F) = \int_{\omega' \leq \omega} |F(E, \omega')|^2 dP(E, \omega')$$

und

$$(F_{\omega_\nu} - F_{\omega_{\nu-}}) F(E, \omega) = F(E, \omega_\nu)$$

mit

$$\|(F_{\omega_\nu} - F_{\omega_{\nu-}}) F\|^2 = \int |F(E, \omega_\nu)|^2 \sigma_\nu(E) dE.$$

Damit ist der Ergodensatz der Quantenmechanik in \bar{q} formal mit dem der Partikelmechanik nach S. 497 identisch. Er gilt, sobald F_ω nur die eine Sprungstelle $\omega=0$ hat. Allgemeiner kann man sofort zeigen:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_S^T \left\| (w, T_t F) - \left(\omega, \sum_\nu e^{i\omega_\nu t} (F_{\omega_\nu} - F_{\omega_{\nu-}}) F \right) \right\|^2 dt = 0.$$

Mit dem Übergang von q zu \bar{q} haben wir aber eine der klassischen ähnliche Beschreibungsweise gefunden.

Die $F(E, \omega)$ benehmen sich tatsächlich wie klassische Größen: Es gibt solche statistischen Operatoren und zugehörige $w(E, \omega)$, so daß die $F_t(E, \omega)$ zu allen Zeiten praktisch, d.h. makroskopisch, bekannt sind. Zum Beweis brauchen wir nur zu zeigen, daß die makroskopischen Observablen A alle vertauschbar sind. Dazu zeigen wir, daß alle makroskopischen Observablen A praktisch Funktionen einer einzigen von ihnen sind. Wir greifen ein makroskopisches Energieintervall ΔE heraus, so daß für alle vorkommenden Frequenzen ω (für die den A zugeordneten Funktionen $F(E, \omega) \neq 0$ sind) $\hbar \omega \ll \Delta E$ ist. Alle Funktionen $F(E, \omega)$ hängen innerhalb ΔE praktisch nicht von E sondern *nur* von ω ab. Somit sind innerhalb ΔE alle $F(E, \omega)$ Funktionen einer von ihnen, q. e. d.

Wir können also sagen, daß in jedem Falle die makroskopischen Observablen bestimmte Werte haben, daß dem physikalischen System bestimmte Eigenschaften zukommen. Wenn $w(E, \omega)$ nicht von der Form ist, daß man für die makroskopischen Observablen genaue Werte angeben kann, d.h. daß die Streuungen mit makroskopischer Genauigkeit verschwinden, so drückt dies nur aus, daß die an sich vorhandenen Eigenschaften nicht bekannt sind. Eine Messung der makroskopischen Observablen im Sinne einer mikroskopischen Messung nach I, S. 488, wo ein unitärer Operator $U(t_2, t_1)$ die notwendige Drehung der Zustände hervorruft, ist nicht notwendig, da $w(E, \omega)$ schon ein *Gemisch* von solchen $w(E, \omega)$ ist, wo die makroskopischen Observablen nicht streuen, und

nicht erst durch Kopplung mit einem zweiten System in ein solches Gemisch gebracht zu werden braucht.

Ist das System im engeren Sinne ergodisch, so strebt das System einem Gleichgewicht zu, daß durch ein allein von E abhängiges $w(E, \omega)$ ($w(E, \omega) = 0$ für $\omega \neq 0$) zu beschreiben ist. Der makroskopischen Observablen Energie ist die Funktion $F(E, 0) = E$ ($F(E, \omega) = 0$ für $\omega \neq 0$) zugeordnet. Der Endzustand ist also *allein* durch die Energie bestimmt. Dem System kommt dann eine bestimmte Energie \bar{E} zu, durch die im Gleichgewicht alle anderen makroskopischen Eigenschaften bestimmt sind, indem man $w(E, 0) = g_{\bar{E}}(E)$ setzt, wo $g_{\bar{E}}(E)$ nur für E nahe bei \bar{E} ungleich Null ist.

Läßt sich die Bewegung des Systems in unabhängige Teilbewegungen zerlegen, d.h. ist z.B. nach S. 499 $\mathfrak{H} = \mathfrak{t} \times \mathfrak{s}$ mit $H = H_{\mathfrak{t}} \times 1 + 1 \times H_{\mathfrak{s}}$, so sind die Observablen in \mathfrak{H} durch Matrizen $(\eta_{\mathfrak{t}}, \eta_{\mathfrak{s}} | A | \eta'_{\mathfrak{t}}, \eta'_{\mathfrak{s}})$ gegeben und damit makroskopisch durch Funktionen $F(E_{\mathfrak{t}}, E_{\mathfrak{s}}, \omega_{\mathfrak{t}}, \omega_{\mathfrak{s}})$. Der Gleichgewichtszustand, dem das System, wenn es im weiteren Sinne ergodisch ist, zustrebt, ist dann durch eine statistische Dichte $w(E_{\mathfrak{t}}, E_{\mathfrak{s}}, 0, 0)$ ($w(E_{\mathfrak{t}}, E_{\mathfrak{s}}, \omega_{\mathfrak{t}}, \omega_{\mathfrak{s}}) = 0$, wenn eines der $\omega_{\mathfrak{t}}, \omega_{\mathfrak{s}} \neq 0$ ist) bestimmt, die also nicht nur durch die Gesamtenergie $E = E_{\mathfrak{t}} + E_{\mathfrak{s}}$ festgelegt ist.

Die Anwendbarkeit der klassischen Mechanik beruht auf der Möglichkeit, die Bewegung der Schwerpunktskoordinaten (oder noch weiterer, wie z.B. der Winkelkoordinaten, die die Lage eines starren Körpers festlegen) abzuspalten als HILBERT-Raum \mathfrak{t} , während \mathfrak{s} die inneren thermodynamischen Veränderungen der bewegten Körper umfaßt. Die obige Mittelung beim Übergang zur makroskopischen Beschreibung innerhalb \mathfrak{t} muß dann zur Punktmechanik führen, wie aus der Tatsache folgt, daß die Erwartungswerte (10) den klassischen Gleichungen genügen.

Die in I aufgeworfene Frage, wie ein Zustand bei einer Messung in ein statistisches Gemisch übergehen kann, obwohl sich die Bewegungsgleichungen zeitlich umkehren lassen, konnte allein durch die Kopplung des Meßprozesses nicht befriedigend erklärt werden: Wird das System I mit II gekoppelt, so kann man zwar verstehen, daß die Verkürzung¹ des statistischen Operators für $I + II$ auf I ein Gemisch ergibt, obwohl $I + II$ in einem Zustand ist. Um aber $I + II$ selbst wieder in ein Gemisch zu verwandeln, müßte man erst wieder eine Messung an II (und damit an $I + II$) nach der Art vornehmen, wie sie axiomatisch im

¹ NEUMANN, J. v.: MGQ. Ist I bzw. II der HILBERT-Raum \mathfrak{H}_I bzw. \mathfrak{H}_{II} mit dem vollständigen normierten Orthogonalsystem φ_{ν} bzw. ψ_{μ} zugeordnet und sei W der statistische Operator in $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_I \times \mathfrak{H}_{II}$, dann ist die Verkürzung von W auf I definiert durch $W_{(I)} \varphi_{\nu} = \sum_{\varrho} \varphi_{\varrho} \sum_{\mu} w_{\varrho\mu, \nu\mu}$, also ein hermitescher Operator in \mathfrak{H}_I . $W_{(I)}$ ist der in I, S. 488 vorkommende Operator.

Axiom III postuliert wurde. Die Reihe der Messungen eines Systems I durch ein System II, von II durch ein System III, von III durch IV, usw. müßte man zum Schluß doch durch die Axiome I bis III aus Teil I zum Abbrechen bringen, indem man die lakonische Feststellung trifft: am System Y wurde die Eigenschaft E gemessen, so daß der Zustand P_Φ von $I + II + \dots + Y$ durch $E P_\Phi E$ zu ersetzen ist. Man könnte so zu der Vermutung kommen, daß Axiom I bis III den physikalisch nicht zu reduzierenden Schritt der Aufnahme einer Beobachtung in das Bewußtsein des Beobachters bedeutet. Tatsächlich aber ist dieser letzte Schritt für den Ausgang aller physikalischen Experimente *belanglos*. Das Meßergebnis früherer Experimente, aus denen auf nachfolgende geschlossen wird, ist längst im Makroskopischen fixiert. Jetzt haben wir die Möglichkeit, diese Tatsache zu verstehen: Den Ergodensatz können wir formal so schreiben:

$$U_t^* W U_t \rightsquigarrow \sum_{\epsilon} P_{\epsilon} W P_{\epsilon} \quad (12a)$$

speziell für einen Zustand Φ :

$$P_{\Phi_t} \rightsquigarrow \sum_{\epsilon} |(\epsilon|\Phi_0)|^2 P_{\epsilon}. \quad (12b)$$

(12b) stellt aber einen Übergang eines Zustandes Φ_0 in ein statistisches Gemisch $\sum_{\epsilon} |(\epsilon|\Phi_0)|^2 P_{\epsilon}$ dar. Was bei mikroskopischen Systemen (auch praktisch) möglich ist, nämlich ihre Bewegung umzukehren, das läßt sich für ein makroskopisches System *praktisch* nicht mehr realisieren. Der Vorgang $P_{\Phi_t} \rightsquigarrow \sum_{\epsilon} |(\epsilon|\Phi_0)|^2 P_{\epsilon}$ ist *irreversibel*. *Prinzipiell* wäre es zwar denkbar, daß man den Zustand Φ_t , der für sehr große Zeiten t makroskopisch mit $\sum_{\epsilon} |(\epsilon|\Phi_0)|^2 P_{\epsilon}$ identifiziert werden darf, wieder in den Ausgangszustand Φ_0 zurückbringt, aber nur mit einer Hyperapparatur, die gestattet, das makroskopische System wie ein mikroskopisches zu untersuchen: Hat man etwa einen Kasten, der durch eine Scheidewand mit einem Ventil in zwei Hälften geteilt ist, und ist Φ ein Zustand, wo sich nur in der einen Hälfte ein Gas befindet, so ändert sich Φ bei Öffnung des Ventils zur Zeit Null so, daß sich nachher ein Gleichgewicht einstellt, das absolut *genau* durch einen Zustand Φ_t gegeben ist, aber nach dem Ergodensatz praktisch durch das Gemisch $\sum_{\epsilon} |(\epsilon|\Phi_0)|^2 P_{\epsilon}$ dargestellt werden kann. Makroskopische Beobachtungen gestatten es nicht, diesen Prozeß rückwärts ablaufen zu lassen, wohl aber ist es prinzipiell möglich, durch genaue mikroskopische Manipulationen an allen Molekülen, einen Zustand $\bar{T}\Phi_t$ herzustellen, für den die Bewegung wieder rückwärts läuft.

Die Gleichgewichtszustände eines nur im weiteren Sinne ergodischen Systems sind nicht allein durch die Energie bestimmt. Es gibt noch andere „Integrale“ der Bewegung (wie oben E_t und E_s) außer der

Energie E . Gerade solche Systeme sind für die Durchführung einer mikroskopischen Messung wesentlich: Jede Meßapparatur ist ein metastabiles System, d. h. ein solches, das sich in großer Näherung in unabhängige Teilbewegungen zerlegen läßt. Zum Beispiel: Übersättigter Dampf in der WILSON-Kammer, eine hohe Spannung im Zählrohr, die thermodynamisch auch ohne Durchgang eines Teilchens immer wieder zu einem Ansprechen des Zählrohres führen muß, da auch durch Wärmeschwankungen Ionen entstehen können. Jede Meßapparatur für mikroskopische Messungen ist eigentlich instabil, d. h. in irgendeiner Zeit führt der Prozeß (12a) sie in einen Gleichgewichtszustand. Diese Zeit ist aber unter den hergestellten Bedingungen so groß, daß sie gegenüber der Zeit der Messung keine Rolle spielt: Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß das Zählrohr in der Zeit der Messung von allein anspricht. Die Meßapparatur ist also ein System II, für das es zwei (manchmal auch mehr) makroskopisch zeitlich konstante Zustände gibt: den eigentlichen Gleichgewichtszustand und einen metastabilen Gleichgewichtszustand. Zwischen dem Objekt I und der Apparatur II wird nun eine solche Wechselwirkung eingeschaltet, daß $I + II$ entweder sehr schnell nach (12a) dem Gleichgewichtszustand zustrebt oder weiter im metastabilen Gleichgewicht bleibt, je nachdem ob I in einem bestimmten Zustand φ ist, (falls man z. B. P_φ messen will) oder nicht. So gelangt $I + II$ in einen makroskopischen Endzustand, in ein statistisches Gemisch.

Die Kopplung von $I + II$ führt dazu, daß bestimmte mikroskopische Eigenschaften, mit bestimmten und zwar (das ist jetzt entscheidend) makroskopischen Eigenschaften des Endzustandes von $I + II$ verknüpft sind. Wir dürfen jetzt auf Grund des Ergodensatzes die Überlegungen in I, S. 488 fortsetzen: Der statistische Operator \bar{W} von $I + II$ vor der Messung geht durch die Kopplung über in W (wenn wir die dortigen Überlegungen auf den Fall verallgemeinern, daß II vor der Messung nicht in einem Zustand war; s. Anm. 2, S. 484) und auf Grund des Ergodensatzes weiter in bezug auf die makroskopischen Observablen mit $W \rightsquigarrow \sum_{\epsilon} P_{\epsilon} W P_{\epsilon} = \bar{W}$ in ein \bar{W} , das einer statistischen Dichtefunktion der obigen Form $w(E_t, E_s, 0, 0)$ (mit $w(E_t, E_s, \omega_t, \omega_s) = 0$ für $\omega_s \neq 0$ oder $\omega_t \neq 0$) äquivalent ist. Die mit den φ_k gekoppelten Eigenschaften P_{φ_k} (bzw. P_{τ_k} in dem erwähnten allgemeinen Fall) sind jetzt makroskopische Eigenschaften, für die $w(E_t, E_s, 0, 0)$ die Wahrscheinlichkeit ihres Vorhandenseins angibt: $w(E_t, E_s, 0, 0)$ kann nur ein *Gemisch* solcher $\tilde{w}(E_t, E_s, 0, 0)$ sein, die eine eindeutige Antwort auf das Vorhandensein jedes der P_{φ_k} bzw. P_{τ_k} geben. $I + II$ hat makroskopisch mit der Wahrscheinlichkeit $(\varphi_k, \bar{W}\varphi_k)$ eine der Eigenschaften P_{φ_k} bzw. P_{τ_k} angenommen, und damit jetzt auch I eine der Eigenschaften P_{φ_k} , da die P_{φ_k} mit den P_{φ_k} bzw. P_{τ_k} eindeutig gekoppelt sind.

Die Axiome I bis III können wir rückwärts also als eine abgekürzte Formulierung eines makroskopischen, irreversiblen Prozesses auffassen, dessen Ergebnis die Axiome I bis III fixieren. Die Irreversibilität des Meßprozesses ist damit als eine thermodynamische Irreversibilität erkannt.

Zum Schluß möge kurz die bekannte Tatsache skizziert werden, daß der Operator $\underline{W} = \sum_{\varepsilon} P_{\varepsilon} W P_{\varepsilon}$ für den Gleichgewichtszustand im Falle eines im engeren Sinne ergodischen Systems die Thermodynamik der Gleichgewichtszustände liefert. \underline{W} kann für makroskopische Zwecke durch eine mittlere Funktion

$$\omega(E, w) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma(E) \Delta(E)} \sum_{\varepsilon \in \Delta E} w_{\varepsilon} & \text{für } w = 0 \\ 0 & \text{für } w \neq 0 \end{cases} \quad (13)$$

ersetzt werden, d.h. durch einen statistischen Operator $\sum_{\varepsilon} w(\varepsilon, 0) P_{\varepsilon}$, wo $w(\varepsilon, 0)$ die nach (13) gemittelten Werte von w_{ε} sind. Ist nun $w(E, 0)$ nicht nur für praktisch eine Energie \bar{E} von Null verschieden, so haben wir ein makroskopisches Gemisch vor uns, herrührend von dem anfangs vorhandenen statistischen Operator W . Die Breite von $w(E, 0)$ beruht auf einer makroskopischen Unkenntnis. Tatsächlich kommt dem System irgendeine makroskopische Energie \bar{E} zu, so daß wir weiterhin $w(E, 0)$ als eine Funktion ansehen wollen, die bei $E = \bar{E}$ ein scharfes Maximum hat, d.h. die Breite ΔE des Maximums ist sehr klein gegen \bar{E} , was nicht besagt, daß nicht doch sehr viele mikroskopische Eigenwerte ε in das Intervall ΔE fallen; dies muß sogar der Fall sein, damit die Mittelwertbildung (13) sinnvoll ist.

Der entscheidende Punkt der ganzen Thermodynamik ist nun, daß man $w(E, 0) = A e^{-\frac{E}{\Theta}}$ setzen darf¹, wobei der Parameter Θ die Stelle des Maximums \bar{E} bestimmt; aber welches Maximum? denn $A e^{-\frac{E}{\Theta}}$ hat selber kein Maximum. Es kommt aber gar nicht so sehr auf $w(E, 0)$ selber an, sondern auf die Erwartungswerte

$$\langle w, F \rangle = \int w(E, 0) F(E, 0) \sigma(E) dE. \quad (14)$$

$w(E, 0) \sigma(E)$ aber hat für alle praktisch vorkommenden Fälle ein scharfes Maximum an einer durch Θ bestimmten Stelle \bar{E} . Dies beruht darauf, daß $\sigma(E)$ eine sehr schnell mit E ansteigende Funktion ist, wie z.B. $a E^N$ für einen großen Wert von N , wobei $w(E, 0) \sigma(E) = A a e^{-\frac{E}{\Theta}} E^N$ wäre mit dem Maximum $\bar{E} = N \Theta$ von der Breite $N^{\frac{1}{2}} \Theta$, die für großes N

¹ Neben vielen anderen Möglichkeiten, wie z.B. $w(E, 0) = 1$ für $E \leq \bar{E}$ und $= 0$ für $E > \bar{E}$.

klein gegen \bar{E} ist. Daß $\sigma(E)$ so beschaffen ist, daß $e^{-\frac{E}{\Theta}} \sigma(E)$ ein *relativ* scharfes Maximum hat, müßte natürlich im Einzelfall bewiesen werden. Ist dies aber erfüllt, so können wir als statistischen Operator

$$W = \sum_e A e^{-\frac{E}{\Theta}} P_e = \frac{e^{-\frac{H}{\Theta}}}{Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right)} \quad (15)$$

ansetzen. Das Maximum \bar{E} muß wegen der Existenz des relativ scharfen Maximums praktisch gleich dem Erwartungswert U von H sein:

$$U = Sp(HW) = \frac{Sp \left(H e^{-\frac{H}{\Theta}} \right)}{Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right)}. \quad (16)$$

Dem System kommt makroskopisch also die Energie U , die sog. *innere* Energie, zu. Θ ist der Parameter, der U bestimmt. Man definiert durch

$$e^{-\frac{F}{\Theta}} = Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right); \quad F = -\Theta \log Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right) \quad (17)$$

die *freie* Energie F . Es ist dann also

$$U = \frac{\partial}{\partial (1/\Theta)} \left(\frac{F}{\Theta} \right). \quad (18)$$

Der Parameter Θ , der den Gleichgewichtszustand festlegt, hat eine sehr anschauliche Bedeutung: Wir betrachten zwei Systeme S_1 und S_2 , die vorerst nicht in Wechselwirkung stehen, d. h. $H = H_1 \times 1 + 1 \times H_2$ im HILBERT-Raum $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 \times \mathfrak{H}_2$. Das Gesamtsystem $S_1 + S_2$ ist dann *nur* im weiteren Sinne ergodisch, wie es unmittelbar auf Grund der Überlegungen von S. 499 folgt. Der statistische Operator für $S_1 + S_2$ sei $W = A e^{-\frac{H_1}{\Theta_1}} \times e^{-\frac{H_2}{\Theta_2}} = A e^{-\left(\frac{H_1 \times 1}{\Theta_1} + \frac{1 \times H_2}{\Theta_2} \right)}$. Bringt man beide Systeme zur Berührung, d. h. schaltet man eine kleine Wechselwirkung V ein, so daß $H = H_1 \times 1 + 1 \times H_2 + V$ wird, so möge das ganze System $S_1 + S_2$ im engeren Sinne ergodisch werden. Dann geht W in ein \underline{W} nach S. 493 über, das allein von der Energie von $S_1 + S_2$ abhängt, die ziemlich genau die Summe $U_1 + U_2$ ist; so ist auch für den Gleichgewichtszustand (\underline{W}) bei kleiner Wechselwirkung V die Energie praktisch bekannt und damit für ein geeignetes Θ :

$$\underline{W} = B e^{-\frac{H_1 \times 1 + 1 \times H_2}{\Theta}}.$$

Ist V klein, so kann man also

$$\underline{W} = \frac{e^{-\frac{H_1 \times 1 + 1 \times H_2}{\Theta}}}{Sp \left(e^{-\frac{H_1 \times 1 + 1 \times H_2}{\Theta}} \right)} = B e^{-\frac{H_1}{\Theta}} \times e^{-\frac{H_2}{\Theta}}$$

schreiben. Der Übergang $W \rightarrow W$ bedeutet also für $S_1 + S_2$ eine Änderung, wenn nicht $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta$ ist. Das ist aber gerade das, was man beobachtet: Im allgemeinen ändern sich zwei Systeme, die man zur thermischen Berührung bringt: sie streben einem neuen Gleichgewichtszustand zu. Wenn sie sich bei Berührung nicht ändern, so *definiert* man sie als gleich temperiert. Dann ist aber $\Theta_1 = \Theta_2$. Wir können also eine Temperatur durch Θ einführen. Θ ist dann die absolute Temperatur. (Θ ist hier im Energiemaß gemessen mit der Maßeinheit von z. B. 1 erg; der Umrechnungsfaktor zwischen dieser und der üblichen Maßeinheit von 1° ist die BOLZMANNsche Konstante k . Für die Temperatur T in Grad ist dann $\Theta = kT$.)

Läßt sich umgekehrt ein System S in $S_1 + S_2$ aufspalten, so daß wenigstens sehr angenähert $H = H_1 \times 1 + 1 \times H_2$ ist, so folgt aus $W = A e^{-\frac{H}{\Theta}}$ als Verjüngung z. B. für S_2 :

$$W_{(\text{II})} = B e^{-\frac{H_2}{\Theta}} \quad (19)$$

Hier aber brauchen wir *nicht* vorauszusetzen, daß S_2 ein makroskopisches System ist! Löst man also z. B. ein Molekül (S_2) aus einem Gas, so ist für dieses Molekül der statistische Operator durch (19) gegeben, falls man nicht auf Grund anderer Messungen genauere Aussagen machen kann. Hieraus folgt z. B. das MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilungs-

gesetz, wenn man mit $H_2 = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 \mathfrak{P}_k^2$ nach der Wahrscheinlichkeit für Impulswerte aus dem Intervall $d p_1 d p_2 d p_3$ fragt.

Wichtig für die Thermodynamik sind die sog. quasistatischen Veränderungen eines Systems S_1 . Diese können hervorgerufen werden erstens durch die thermische Berührung mit einem System S_2 oder aber zweitens durch Veränderung äußerer Parameter, wie äußerer Felder (Magnetfelder, elektrischer Felder) oder der äußeren Gestalt (Volumen) usw.

Betrachten wir erst die zweite Art. Dann hängt der HAMILTON-Operator von diesen äußeren Parametern $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ ab: $H = H(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$. Diese Parameter mögen sich nun zeitlich ändern. Wir teilen die Zeit in Intervalle $\dots t_k, t_{k+1}, t_{k+2}, \dots$, so daß sich die α_i in einem Intervall, z. B. von t_k bis t_{k+1} nur um sehr kleine Stücke $d\alpha_i$ geändert haben. Zur Zeit t_{k+1} entspricht der statistische Operator $W_k = \sum_{\nu} \mathcal{W}_{\nu} P_{\varepsilon_{\nu}^{(k)}}$ dem Gleichgewicht ($\varepsilon_{\nu}^{(k)}$ sind die Eigenwerte von H zur Zeit t_k). Zur Zeit t_{k+1} entspricht er nicht mehr dem Gleichgewicht, da sich die Eigenwerte von H auf Grund der Änderung der α_i ebenfalls geändert haben. Ist das System ergodisch, so wird er dem neuen Gleichgewicht $W_{k+1} = \sum_{\mu} P_{\varepsilon_{\mu}^{(k+1)}} W_k P_{\varepsilon_{\mu}^{(k+1)}}$ zustreben. Dieses ist aber kein Gleichgewicht mehr

zur Zeit t_{k+2} . Wir sehen, wie sich der statistische Operator ändert, wenn die Änderung der α_i so langsam erfolgt, daß sich jeweils das Gleichgewicht praktisch einstellen kann: Mit Hilfe der Störungsrechnung ($\sum_i \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} d\alpha_i$ als Störung) kann man leicht sehen, daß $W_{k+1} =$

$\sum_v w_v P_{\varepsilon_v}^{k+1} + \text{Glieder, die in den } d\alpha_i \text{ quadratisch sind.}$

Das bedeutet aber, daß bei Veränderung der α_i

$$W = \sum_v w_v P_{\varepsilon(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}$$

ist, wobei die $P_{\varepsilon(\alpha_1, \dots)}$ die Projektionsoperatoren der Eigenräume von $H(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ sind. Der Operator (ohne Normierung)

$$W = e^{-\frac{H(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\Theta}} = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon(\alpha_1, \dots)}{\Theta}} P_{\varepsilon(\alpha_1, \dots)}$$

ändert sich also bei Änderung der α_i um $d\alpha_i$ in:

$$W = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\Theta}} P_{\varepsilon(\alpha_1 + d\alpha_1, \dots)}$$

Damit ändert sich die innere Energie U um

$$dU = \frac{\sum_{\varepsilon} (\varepsilon + d\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}}{\sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}} - \frac{\sum_{\varepsilon} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}}{\sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}} = \frac{\sum_{\varepsilon} d\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}}{\sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}}$$

Da nach der Störungsrechnung $d\varepsilon = \left(\varepsilon \left| \sum_i \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} d\alpha_i \right. \varepsilon \right)$ ist, folgt

$$dU = \sum_i \frac{Sp \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha_i} e^{-\frac{H}{\Theta}} \right)}{Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right)} d\alpha_i = \sum_i K_i d\alpha_i. \quad (20)$$

$\sum_i K_i d\alpha_i$ ist also die am System durch die Veränderung der α_i geleistete Arbeit. Man bezeichnet deshalb die

$$K_i = \frac{Sp \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha_i} e^{-\frac{H}{\Theta}} \right)}{Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right)} \quad (21)$$

als allgemeine Kräfte. Ist z. B. $\alpha = V$, so ist $p = -K$ der Druck. Mit der Definition der freien Energie nach (17) ist also

$$K_i = \frac{\partial F}{\partial \alpha_i}.$$

Betrachten wir nun bei konstanten α_i eine thermische Berührung des Systems S_1 mit einem zweiten S_2 , wobei die Änderungen an S_1 so langsam erfolgen mögen, daß S_1 praktisch immer im Gleichgewicht ist, so kann sich an dem Zustand von S_1 nichts ändern als die Größe des Parameters Θ , d. h. die Temperatur. Die Änderung dU von U bezeichnet man in diesem Falle als Wärmezufuhr δQ . Treten beide Änderungen zusammen auf, so ist mit (20), (21):

$$dU = \delta Q + \sum_i K_i d\alpha_i = \delta Q + \delta A. \quad (22)$$

δA ist die von außen geleistete Arbeit. (22) stellt den ersten Hauptsatz der Wärmelehre dar.

Definieren wir durch

$$S = - \frac{\partial F}{\partial \Theta}$$

die Entropie, so ist mit (18)

$$U = - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta} + F = \Theta S + F,$$

d. h.

$$S = \frac{U - F}{\Theta} \dagger. \quad (23)$$

Daraus folgt mit (22):

$$dS = \frac{dU - \sum_i \frac{\partial F}{\partial \alpha_i} d\alpha_i - \frac{\partial F}{\partial \Theta} d\Theta}{\Theta} - \frac{U - F}{\Theta^2} d\Theta = \frac{\delta Q}{\Theta}.$$

† Aus $S = \frac{1}{\Theta} (U - F)$ folgt mit (17):

$$S = \frac{U}{\Theta} + \log Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right).$$

Unter den obigen Voraussetzungen, daß $e^{-\frac{H}{\Theta}} \sigma(E)$ ein relativ scharfes Maximum bei $E = U$ hat, kann man

$$\begin{aligned} \log Sp \left(e^{-\frac{H}{\Theta}} \right) &= \log \int e^{-\frac{E}{\Theta}} \sigma(E) dE \\ &\approx \log e^{-\frac{U}{\Theta}} \int_{U-\Delta}^U \sigma(E) dE \approx -\frac{U}{\Theta} + \log Z \end{aligned}$$

setzen, wo Z die sehr große Anzahl von mikroskopischen Energieeigenzuständen ist, die in ein Intervall $U - \Delta$ bis U fallen, wobei man $U - \Delta = 0$ setzen kann, da $\sigma(E)$ sehr schnell mit E wächst. Damit wird

$$S = \log Z.$$

Nimmt man jeden mikroskopischen Zustand als a priori gleich wahrscheinlich an, so ist Z die mikroskopische Apriori-Wahrscheinlichkeit für den makroskopisch durch die Energie U charakterisierten makroskopischen Zustand.

Also auch der zweite Hauptsatz ist eine Folge für ergodische Systeme. Damit ist die Thermodynamik der quasistationären Vorgänge aus der Quantenmechanik begründet.

Wesentlich vielgestaltiger und damit nur für die Einzelfälle durchführbar ist die Beschreibung des Ablaufs irreversibler Vorgänge. Wir müssen deshalb hier darauf verzichten, diese genauer zu untersuchen. Sie sind zwar gerade für die Ausführung einer mikroskopischen Messung wesentlich. Daß es metastabile makroskopische Zustände geben kann, haben wir auf S. 499 und 505 gesehen. Als Beispiel wollen wir auf den übersättigten Dampf in einer WILSON-Kammer zurückkommen.

Eine gute Einsicht in die hier herrschenden Verhältnisse verdanken wir der Keimbildungstheorie von VOLMER und R. BECKER¹. Damit sich im übersättigten Dampf die flüssige Phase ausbilden kann, müssen sich kleine Tröpfchen bilden, die aber die Tendenz haben, schneller zu verdampfen als die flüssige Phase mit einer *großen* Oberfläche. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich größere Tropfen bilden, an denen sich die Kondensation weiter fortsetzen kann, ist sehr gering, so daß es innerhalb der Meßzeit mit der WILSON-Kammer nicht geschieht. Wenn wir aber dieses System II in einen Meßprozeß mit einem mikroskopischen System I koppeln, so ist für I + II die Wahrscheinlichkeit für Tröpfchenbildung *wesentlich* geändert, da bei Durchgang des Teilchen I durch die WILSON-Kammer II sich Ionen bilden, die praktisch sofort zu Tröpfchen führen. Jede Messung vollzieht sich prinzipiell genau so durch Ausnutzung metastabiler Zustände.

Eine eingehendere Diskussion über die an die Problematik des Meßprozesses anschließenden philosophischen Fragen findet man in zwei Büchern des Verfassers², die demnächst erscheinen werden.

Anmerkung bei der Korrektur: Ähnliche Gedanken schon bei P. JORDAN, [Phil. of Sci. **16**, 269 (1949)], was mir freundlicherweise vom Verfasser überreicht wurde.

Berlin-Dahlem, Institut für Theoretische Physik der Freien Universität.

¹ VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939. — BECKER, R., u. W. DÖRING: Ann. Phys. (5) **24**, 719 (1935).

² Zum Beispiel LUDWIG, G.: Grundlagen der Quantentheorie. Berlin (im Erscheinen).

Die Schwingungsfrequenzen im Grundzustand befindlicher Moleküle vom Typ XX.

Von

YATENDRA PAL VARSHNI.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 22. Mai 1953.)

Es wird eine Verbesserung der MATUYAMA-CLARK-Beziehung über den Zusammenhang der Schwingungsfrequenzen zweiatomiger Moleküle vom Typ XX im Grundzustand mitgeteilt. Diese Beziehung lautet für die Zahlenwerte: $\log \omega_e = g - h \log n^2 V$. n ist dabei die Hauptquantenzahl der Valenzelektronen, V das Ionisierungspotential und g und h sind Konstante. Die Ionisierungspotentiale von Polonium (9,44 eV), Astatin (10,4 eV) und Francium (3,83 eV) werden berechnet.

MATUYAMA¹ wies auf einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Schwingungsfrequenz zweiatomiger im Grundzustand befindlicher Moleküle vom Typ XX und dem Logarithmus des Atomgewichts innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems hin. In Gleichungsform:

$$\log \omega_e + k \log A = \text{const.} \quad (1)$$

k ist dabei eine Konstante für eine gegebene Gruppe. Es zeigte sich jedoch, daß in der dritten Periode — also bei Na_2 , P_2 , S_2 , Cl_2 — starke Abweichungen auftraten. Außerdem kann diese Gleichung für verschiedene Isotope nicht gelten; denn für diese gilt wegen der konstanten Bindungskraft $\log \omega_e + \frac{1}{2} \log A = \text{const.}$, während in (1) k gewöhnlich ~ 1 ist.

Die von CLARK² angegebene Verbesserung der obigen Gleichung lautet

$$\log \omega_e = p - n \log 2Z. \quad (2)$$

n und p sind Konstante und $2Z$ ist die gesamte Zahl der Hüllenelektronen beider Atome. Er zeigte, daß (2) besser als (1) den experimentellen Werten gerecht wurde. Die Abweichungen in der dritten Periode blieben jedoch bestehen.

Eine ähnliche Beziehung gilt nun, wenn man an Stelle von $2Z$ das Quadrat der effektiven Ladung Z_e , wie folgt einführt:

$$V = \frac{R \cdot Z_e^2}{n^2} \quad \text{damit} \quad Z_e^2 = \frac{n^2 V}{R}.$$

¹ MATUYAMA, E.: Nature, Lond. **133**, 567 (1934).

² DOUGLAS CLARK, C. H.: Trans. Faraday Soc. **33**, 1398 (1937).

V ist das Ionisierungspotential des Atoms, n die Hauptquantenzahl der Valenzelektronen und R die RYDBERG-Konstante. Die Beziehung lautet dann

$$\log \omega_e = g - h \log n^2 V. \quad (3)$$

g und h sind Konstante. In Fig. 1 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt. Zur Vermeidung von Überschneidungen sind die Ordinaten

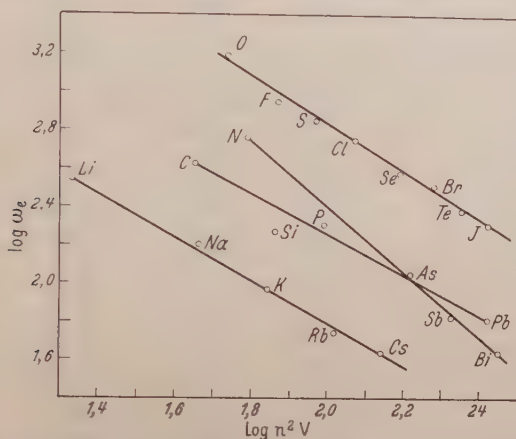


Fig. 1. Der Zusammenhang der numerischen Werte des Logarithmus der Schwingungsfrequenz ω_e [cm^{-1}] mit $\log n^2 V$ für im Grundzustand befindliche Moleküle vom Typ XX (n = Hauptquantenzahl der Valenzelektronen, V = Ionisierungsspannung des Atoms). Zur Vermeidung von Überschneidungen sind für die Moleküle der IV. und V. Gruppe die $\log \omega_e$ -Werte um den Faktor 0,6 verkleinert worden.

der vierten und fünften Gruppe mit dem Faktor 0,6 multipliziert worden. Für die einzelnen Gruppen gelten die folgenden numerischen Beziehungen:

I. Gruppe	$\log \omega_e = 4,0594 - 1,1265 \log n^2 V$
IV. Gruppe	$\log \omega_e = 4,9401 - 1,0431 \log n^2 V$
V. Gruppe	$\log \omega_e = 6,4827 - 1,7338 \log n^2 V$
VI. und VII. Gruppe	$\log \omega_e = 5,2353 - 1,2015 \log n^2 V$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. ω_e (3) wurde nach Gl. (3), ω_e (2) nach der Gleichung von MATUYAMA-CLARK (2) berechnet. Eingeklammerte Werte sind unsicher. Die Daten sind folgenden Werken entnommen: 1. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, 2. HERZBERG, Atomic Spectra and Atomic Structure, 3. RICHTMYER and KENNERD, Introduction to Modern Physics.

Man entnimmt den Ergebnissen, daß die Abweichungen in der dritten Periode sehr vermindert wurden. Die berechneten Werte für Na_2 , S_2 und Cl_2 sind zufriedenstellend, die Fehler für Si_2 und P_2 jedoch noch groß. Dabei ist allerdings der beobachtete Wert für Si_2 unsicher.

Tabelle 1.

Gruppe	Molekül	n Haupt- quanten- zahl	V [Volt]	ω_e (3) [cm ⁻¹]	ω_e (2) [cm ⁻¹]	Beobachtet ω_e [cm ⁻¹]
I	Li ₂	2	5,390	351,4	351,4	351,4
	Na ₂	3	5,138	147,9	136	159,2
	K ₂	4	4,34	93,1	91,2	92,6
	Rb ₂	5	4,176	58,6	56,1	57,3
	Cs ₂	6	3,893	42	42	42
	Fr ₂	7			30,1	
IV	C ₂	2	11,265	1641,3	—	1641,3
	Si ₂	3	8,149	987		(750)
	Ge ₂	4	8,126	543		—
	Sn ₂	5	7,332	380		—
	Pb ₂	6	7,415	256,5		256,5
V	N ₂	2	15,545	2359,6	2359,6	2359,6
	P ₂	3	10,977	1057	1026	780,4
	As ₂	4	10,5	420,9	431,5	429,4
	Sb ₂	5	8,64	272,3	269,8	269,8
	Bi ₂	6	8,0	165,3	157,4	172,7
VI	O ₂	2	13,615	1412	1580,4	1580,4
	S ₂	3	10,357	739,3	799,8	725,7
	Se ₂	4	9,75	398,3	380,2	391,8
	Te ₂	5	9,007	256,3	251	251
	Po ₂	6			156,3	
VII	F ₂	2	18,7	963,8	1080	(892)
	Cl ₂	3	12,959	565	604,5	564,9
	Br ₂	4	11,844	316,3	312,9	323,2
	I ₂	5	10,44	214,6	214,6	214,6
	At ₂	6			139,4	

Der für O₂ berechnete Wert besitzt ebenfalls einen großen Fehler. Insgesamt sind jedoch die nach Gl. (3) berechneten Werte genauer als die nach Gl. (2) berechneten. Es ist für die VI. und VII. Gruppe kennzeichnend, daß deren Punkte auf der gleichen Geraden liegen. Für Ge₂ und Sn₂ ist ω_e nicht bestimmt worden. Die berechneten Werte sind 543 bzw. 380 cm⁻¹.

Die Ionisierungsspannungen für Francium, Polonium und Astatin sind unbekannt, damit läßt sich mittels (3) für diese Elemente ω_e nicht

Tabelle 2.

Element	Hauptquanten- zahl n	Ionisierungs- spannung [Volt]
Polonium	6	9,44
Astatin	6	10,4
Francium	7	3,83

bestimmen. Experimentelle Bestimmungen dieser Werte liegen ebenfalls nicht vor. Sie sind jedoch von CLARK mittels einer anderen Methode berechnet worden. Die erhaltenen Werte stimmen fast mit den nach (2) für ω_e berechneten überein. Setzen wir voraus, daß diese Werte den richtigen sehr nahe kommen, können wir damit die Ionisierungsspannungen dieser Elemente bestimmen. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Herrn Dr. K. MAJUMDAR danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit Herrn Dr. C. H. DOUGLAS CLARK, University of Leeds, für mehrere Abdrucke seiner ausgedehnten Arbeiten über die Konstanten von Bandenspektren.

Übersetzt von Dipl.-Phys. HANS SCHULZE, Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

Allahabad (India), University, Department of Physics.

Ein optisches Kalkspatinterferometer mit wellenlängenunabhängigem Intensitätsausgleich*.

Von

H. SCHOPPER.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 23. Mai 1953.)

Es wird eine Weiterbildung eines von R. FLEISCHMANN angegebenen Kalkspatinterferometers beschrieben, bei der die Änderungen des Polarisationszustandes des Lichtes im Gegensatz zu früheren Anordnungen ohne Wellenlängenabhängigkeit ausgeführt werden können (keine Verwendung von $\lambda/2$ -Blättchen). Der für genaue Messungen unerlässliche Intensitätsausgleich kann daher ohne weiteres für alle Wellenlängen durchgeführt werden. Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu zeigen, wurde der Phasensprung bei Reflexion des Lichtes an einer Silber-Quarz-Fläche in Abhängigkeit von der Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich gemessen.

1. Das Prinzip der Anordnung.

Von R. FLEISCHMANN¹ wurde erstmalig darauf hingewiesen, daß es bei der Messung absoluter Lichtphasen an stark absorbierenden Stoffen notwendig ist, die zur Interferenz gelangenden Lichtbündel auf gleiche Intensität zu bringen ohne dabei ihre Phasen zu verändern („Intensitätsausgleich“), wenn eine einigermaßen gute Meßgenauigkeit erreicht werden soll. Es wurden mehrere Apparaturen mit Intensitätsausgleich^{1,2} beschrieben und angewendet. Allen diesen Verfahren ist der Nachteil gemeinsam, daß sie $\lambda/2$ -Blättchen oder ähnliche den Polarisationszustand des Lichtes ändernde Bausteine enthalten, die *nur für eine Wellenlänge passen*. Die dabei erzeugte relative Phasenverschiebung ist proportional zur Wellenlänge³. Durch diese starke Wellenlängenabhängigkeit wird es erforderlich, für jede Wellenlänge einen genau passenden Satz von $\lambda/2$ -Blättchen zu verwenden. PARIS⁴ konnte dies vermeiden und zeigte, daß die Dreifachspaltmethode auch mit einem einzigen Satz von Glimmerblättchen für verschiedene Wellenlängen verwendbar ist, doch muß zur Elimination des dabei auftretenden Korrekturgliedes eine zusätzliche Messung ausgeführt werden. Es erschien daher wünschenswert, ein

* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. R. FLEISCHMANN, zum 50. Geburtstag.

¹ FLEISCHMANN, R.: Z. Physik **129**, 275 (1951).

² FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **130**, 304 (1951). — FLEISCHMANN, R., u. H. SCHOPPER: Z. Physik **131**, 225 (1952).

³ Die durch die Dispersion erzeugte Wellenlängenabhängigkeit ist dagegen im allgemeinen sehr klein und kann unberücksichtigt bleiben.

⁴ PARIS, D.: Diplomarbeit Hamburg 1953.

Meßverfahren zu besitzen, das ohne weiteres für verschiedene Wellenlängen verwendet werden kann.

Das Prinzip einer Phasenmeßapparatur, die nur aus wellenlängen-unabhängigen optischen Teilen (d.h. ihre Wirkungsweise ist nicht proportional zur Wellenlänge) besteht, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie ist eine Weiterbildung des von FLEISCHMANN¹ angegebenen Kalkspatinterferometers und enthält als wesentliche Bestandteile zwei (bzw. zwei Paare) interferometrisch gleich dicke, planparallele Kalkspatplatten. Die Wirkungsweise ist folgende: Von links fällt ein linear polarisiertes² Lichtbündel auf die erste Kalkspatplatte und wird in zwei Teilbündel aufgespalten, die senkrecht zueinander linear polarisiert sind. Diese beiden Bündel treffen auf eine zweite, gleich dicke Kalkspatplatte, die gegenüber der ersten um 90° verdreht ist³. Bündel 1, das durch die erste Platte als ordentliches Bündel lief, wird nun zum außerordentlichen und erfährt eine seitliche Ablenkung. Bündel 2 verhält sich umgekehrt. Es erleidet im ersten Kalkspat eine Ablenkung, im zweiten dagegen nicht.

Die Ablenkung erfolgt in zwei aufeinander senkrechten Ebenen, wie aus dem Grund- und Aufriß der Fig. 1 zu ersehen ist. Nach ihrem Austritt aus dem zweiten Kalkspat haben die beiden Bündel gleiche optische Wege durchlaufen, besitzen also gleiche Phase. Dies gilt für alle Wellenlängen, womit die bei früheren Anordnungen störende Wellenlängenabhängigkeit beseitigt ist⁴. Läßt man nun die Bündel zwei weitere Kalkspatplatten durchlaufen, die spiegelbildlich zu den ersten angeordnet sind, dann werden sie wieder vereinigt und setzen sich zu linear polarisiertem Licht zusammen (Phasendifferenz null). Wird in den Weg des einen Bündels eine nichtabsorbierende Schicht gebracht (S in Fig. 1), dann erfährt dieses Bündel eine Phasenverzögerung und man erhält nicht

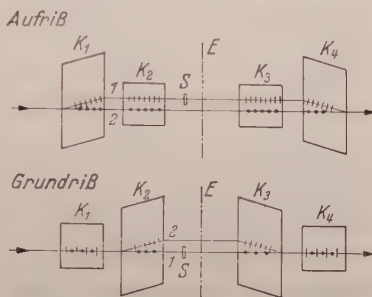


Fig. 1. Das Prinzip der Anordnung. K_1, K_2, K_3, K_4 Kalkspatplatten mit gleicher Dicke; S zu untersuchende Schicht; E Symmetrieebene. Die Striche und Punkte deuten die Polarisationsrichtungen der beiden Bündel an.

¹ FLEISCHMANN, R.: Z. Physik **129**, 275 (1951).

² Das einfallende Lichtbündel muß linear polarisiert sein. Läßt man natürliches Licht auf eine Kalkspatplatte fallen, dann sind die beiden austretenden Teilbündel nicht interferenzfähig (vgl. G. SZIVESSY, Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 106. 1928).

³ Die Anregung zu dieser Anordnung verdanke ich einem Gespräch mit Herrn Dr. D. KOSSEL.

⁴ Hierdurch wird aber nicht nur die zur Wellenlänge proportionale Abhängigkeit vermieden, sondern auch die geringen Einflüsse der Dispersion heben sich in den Kalkspatplatten heraus, wie leicht einzusehen ist.

mehr linear, sondern elliptisch polarisiertes Licht. Dieses kann nach bekannten Methoden analysiert werden. *Die Messung einer absoluten Phase ist damit auf die Bestimmung einer relativen Phase zurückgeführt,* und die Verwendung von Kompensatoren, Halbschattenvorrichtungen und ähnliches ist ohne weiteres möglich. Absorbiert die zu untersuchende Schicht, dann wird das durch sie hindurchtretende Bündel geschwächt. Durch eine geeignete Verdrehung des Eingangspolarisators oder des

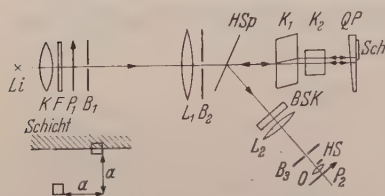


Fig. 2. *Li* Lichtquelle; *K* Kondensor; *F* Filter; *P*₁ Eintrittspolarisator; *B*₁ seitlich verschiebbare Eintrittsblende (1×1 mm); *L*₁ Linse ($f = 12$ cm, sie bildet *B*₁ auf *QP* ab); *B*₂ quadratische Blende (3×3 mm, zur Aussonderung eines annähernd parallelen Bündels); *HSp* halbdurchlässiger Spiegel; *K*₁, *K*₂ interferometrisch plane Kalkspatplatten gleicher Dicke; *QP* Trägerglasplatte mit Metallschicht *Sch*; *L*₂ Linse ($f = 15$ cm, sie bildet *Sch* in *O* ab); *BSK* BABINET-SOLEIL-Kompensator; *B*₃ Blende (zur Beseitigung störender Reflexe); *HS* Halbschattenplatte; *O* Okular; *P*₂ Analysator. Im linken unteren Teil der Figur ist die Lage der beiden Bündel relativ zur Schichtkante angedeutet. *a* ist die durch eine Kalkspatplatte verursachte seitliche Versetzung ($a \approx 4$ mm bei 37 mm Plattendicke).

Analysators können die *Intensitätsanteile der beiden Bündel stets wieder gleich gemacht werden.*

Diese Anordnung läßt sich noch wesentlich vereinfachen. Beachtet man, daß sie zur Ebene *E* spiegelsymmetrisch ist, so läßt sie sich mit nur *zwei* Kalkspatplatten *K*₁ und *K*₂ realisieren, wenn man an die Stelle der Ebene *E* einen Spiegel stellt, so daß die Bündel in sich selbst zurücklaufen (Einzelheiten der Anordnung werden in Abschnitt 2 besprochen). Die durch die Schicht erzeugte Phasenverzögerung wird dabei sogar verdoppelt. Nur diese Form der Anordnung wurde in dieser Arbeit untersucht, da sie wegen ihrer Einfachheit am meisten interessiert.

Die hier angestellten Überlegungen gelten nur für streng paralleles Licht und ideale Kalkspatplatten. Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, dann wird die theoretische Behandlung der Anordnung sehr verwickelt. Das *Hauptziel* dieser Arbeit bestand daher darin, experimentell nachzuweisen, daß *sich die ideale Anordnung für Meßzwecke hinreichend gut annähern läßt.*

2. Aufbau und Justierung.

Die Einzelheiten der Apparatur können der Fig. 2 entnommen werden. Die Eintrittsblende *B*₁ wird durch die Linse *L*₁ auf die als Spiegel dienende Platte *QP* aus amorphem Quarz abgebildet. Diese ist schwach keilförmig, um die Reflexionen an der Vorder- und Rückseite trennen zu können. Blende *B*₂ sondert aus dem die Linse *L*₁ verlassenden Licht ein schmales annähernd paralleles Bündel aus. Nachdem das Licht die Kalkspatplatten zum zweiten Male durchlaufen hat, wird es durch einen halbdurchlässigen Spiegel seitlich herausgelenkt. Die Linse *L*₂ bildet die Quarzplatte *QP* in das Okular *O* ab. Die Kalkspatplatten sind ein-

zeln kardanisch aufgehängt, so daß sie durch Justierschrauben um zwei zueinander senkrechte Achsen gekippt werden können. Außerdem sind sie um das einfallende Lichtbündel als Achse drehbar. Die Quarzplatte QP konnte in einer Halterung, wie sie im JAMIN-Interferometer üblich ist um eine vertikale und horizontale Achse gekippt werden. Die Kalkspatplatten wurden aus *einem* Kristall hergestellt, der erst nach dem Feinschleifen geteilt wurde, so daß die Dicke der beiden Platten auf Bruchteile von Wellenlängen übereinstimmt¹. Die Dicke betrug etwa 37 mm. Damit erhält man eine Parallelversetzung von etwa $a = 4$ mm bei Durchgang durch eine Platte (vgl. Fig. 2), so daß die beiden Bündel leicht getrennt werden können².

Die *Justierung* wurde in folgender Weise ausgeführt: Der Eingangspolarisator P_1 wird so gestellt, daß die beiden aus dem ersten Kalkspat austretenden Bündel etwa gleiche Intensität besitzen. Dann wird der zweite Kalkspat um 90° gegen den ersten verdreht. Ist dies der Fall, dann treten auch aus ihm nur zwei Bündel aus, während bei geringer Abweichung von der richtigen Stellung zwei weitere schwache Bündel erscheinen.

Als nächstes werden die beiden Kalkspatplatten und die Quarzplatte mit Hilfe der an ihren Oberflächen entstehenden Reflexe annähernd parallel gestellt. Im Gesichtsfeld erscheint dann im allgemeinen ein Interferenzstreifensystem. Die nähere Untersuchung zeigt, daß diese Streifen die asymptotischen Ausläufer von vier Kurvenscharen sind, die etwa Hyperbelform haben und mit ihren Scheiteln einander zugekehrt sind. Die Ursache für die Entstehung dieser Kurvensysteme ist die schwache Konvergenz des Lichtes. Im Gesichtsfeld ist jeweils nur ein Ausschnitt aus der ganzen Interferenzfigur zu sehen, der nur durch die Stellung der *Quarzplatte* QP bestimmt wird. Durch geeignetes Kippen und Verdrehen dieser Quarzplatte ist es möglich, das Gebiet zwischen den vier Hyperbelscheiteln in das Gesichtsfeld zu bringen. Dieses ist dann praktisch einheitlich (phasengleiches Gesichtsfeld).

Als nächstes soll die Änderung der im Gesichtsfeld sichtbaren Interferenzfigur bei Verkippen einer *Kalkspatplatte* untersucht werden. Ist das Gesichtsfeld einheitlich, so wird es hell und dunkel, ohne daß Streifen erscheinen. Ist dagegen die Quarzplatte QP so eingestellt, daß im Gesichtsfeld Streifen sichtbar sind, dann wandern diese beim Bewegen der Kalkspatplatte durch das Gesichtsfeld, ohne jedoch ihre Richtung und

¹ Prinzipiell ist eine Messung auch mit ungleich dicken Kalkspatplatten möglich. Die beiden Bündel besitzen dann aber bei ihrer Wiedervereinigung eine Phasendifferenz, die dem Dickenunterschied proportional ist. Es soll hier nicht untersucht werden, ob sich auch in diesem Fall ein für Meßzwecke geeignetes phasengleiches Gesichtsfeld erzielen läßt.

² Die Bearbeitung des Kalkspatkristalls wurde von der Firma Dr. Steeg und Reuter in vorzüglicher Weise ausgeführt.

Breite zu ändern. Beim Verkippen einer Kalkspatplatte bleibt also der im Gesichtsfeld sichtbare, nur durch die Stellung der Quarzplatte bestimmte Ausschnitt aus der Hyperbelschar unverändert. Es lassen sich aber verschiedene Interferenzordnungen einstellen. Für die Messung mit phasengleichem Gesichtsfeld ist es am zweckmäßigsten, die nullte (bei unzerlegtem Licht farblose) Ordnung in das Gesichtsfeld zu bringen. Dabei ist es nicht erforderlich, daß die beiden Kalkspatplatten genau parallel zueinander und senkrecht zum einfallenden Licht stehen. Für kleine Abweichungen aus dieser idealen Lage gibt es zu jeder Stellung der einen Kalkspatplatte eine dazu passende der zweiten Kalkspatplatte, bei der im Gesichtsfeld die nullte Ordnung erscheint. Durch diesen Umstand ist es möglich, die an den Oberflächen der Kalkspatplatten entstehenden Störreflexe so zu legen, daß sie gerade nicht mehr durch die Blende B_3 gehen.

Die zwischen den beiden Bündeln bestehende Phasendifferenz wird nach der Wiedervereinigung am einfachsten mit einem BABINET-SOLEIL-Kompensator bestimmt. Es wird entweder auf größte Dunkelheit des Gesichtsfeldes oder bei Verwendung von Halbschattenvorrichtungen auf gleiche Helligkeit zweier Gesichtsfeldteile eingestellt. Beiden im nächsten Abschnitt beschriebenen Messungen wurde eine selbsthergestellte Halbschattenplatte aus Glimmer benutzt. Wie bei den meisten Interferometern ist auch hier zur Erzielung einer hohen Meßgenauigkeit eine erschütterungsfreie Aufstellung und die Vermeidung von Temperaturschwankungen unerlässlich.

Soll der Phasensprung bei Reflexion gemessen werden, so ist es am einfachsten, die zu untersuchende Schicht direkt auf die als Spiegel dienende Quarzplatte aufzubringen. Die Schicht wird so in den Strahlen gang gebracht, daß das eine Bündel etwa zur Hälfte an der *Schicht*, der übrige Teil am *Quarz* reflektiert wird. Das andere Bündel wird ganz am Quarz reflektiert (vgl. Fig. 2). Die richtige Lage der Schichtkante zum auffallenden Bündel wird am einfachsten durch geeignetes Verschieben der Eintrittsblende B_1 erreicht, die durch die Linse L_1 auf die Schicht abgebildet wird. Das Gesichtsfeld im Okular wird dann durch das Bild der Schichtkante geteilt. Der eine Teil dient zur Nullpunktbestimmung (beide Bündel am Quarz reflektiert), der andere zur Messung (ein Bündel am Metall, das andere am Quarz reflektiert). Dieses Vorgehen hat den Vorteil, daß während einer Messung die Trägerplatte nicht bewegt zu werden braucht. Außerdem können *zwei unmittelbar aneinander grenzende Stellen der Trägerplatte verglichen werden, so daß Unebenheiten ihrer Oberfläche praktisch keine Rolle spielen*¹.

¹ Unebene Unterlagen bilden bei den meisten Interferometeranordnungen eine erhebliche Schwierigkeit. Vgl. ISHIGURO, K., u. G. KUWABARA: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 363 (1953).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die hier beschriebene Apparatur eine genügend gute Annäherung an die im Abschnitt 1 angegebene ideale Anordnung darstellt, um als Meßvorrichtung für absolute Phasen mit wellenlängenunabhängigem Intensitätsausgleich dienen zu können. Dies soll durch Messungen für einen Spezialfall im nächsten Abschnitt bestätigt werden.

*3. Messung des Phasensprungs bei Reflexion des Lichtes
an der Grenzfläche Quarz-Silber in Abhängigkeit von der Wellenlänge.*

Die Wellenlängenabhängigkeit des Phasensprungs bei Lichtreflexion an Metallen ist nicht nur für die Metalloptik von Interesse, sondern ihre Kenntnis ist auch für die Verwendung des PEROT-FABRY-Interferometers und der Vielfachinterferenzen nach TOLANSKY von Bedeutung. Von mehreren Autoren wurden daher Messungen ausgeführt. BAUER¹ konnte eine Dispersion des Phasensprungs an verschiedenen Metallen durch Messungen an einem „versilberten Luftkeil“ nachweisen. Dieser Verfasser konnte jedoch nur relative Werte angeben, da die Phasensprünge nur bis auf eine unbekannte Konstante bestimmt werden konnten. ROUARD² und neuerdings FAUST³ konnten den wahren Wert des Phasensprungs bestimmen, indem sie die den Luftkeil bildenden Glasplatten nur teilweise verspiegelten. An der Metallkante zeigen die Interferenzstreifen eine gegenseitige Versetzung, aus der der Phasensprung am Metall gewonnen werden kann. Da die am Glas erzeugten Interferenzstreifen jedoch sehr diffus sind, sind die Resultate, wie schon EISNER⁴ bemerkte, sehr ungenau. EISNER konnte einen Fortschritt erzielen, indem er die große Genauigkeit der Vielfachinterferenzen für die Phasensmessung ausnutzte: Ein Glimmerblättchen wurde auf beiden Seiten versilbert und seine „optische Schichtdicke“ nach einem Verfahren von TOLANSKY⁵ bestimmt. Dann wird der Glimmer gespalten, die neu gebildeten Flächen versilbert und die „Dicken“ der beiden Teile gemessen. Die Summe dieser beiden optischen Schichtdicken stimmt nicht mit der ursprünglichen überein. Die Differenz rührt vom Phasensprung am Silber her, der daraus abgeleitet werden kann. Da dieses Verfahren nur für Glimmerunterlagen brauchbar ist und die Phasen nur auf indirektem Wege⁶ liefert, schien es von Interesse zu sein, die Messungen mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode zu wiederholen. Die in der

¹ BAUER, J.: Ann. Physik (5) **20**, 481 (1934).

² ROUARD, P.: Ann. Phys., Paris **7**, 290 (1937).

³ FAUST, R. C.: Phil. Mag. **41**, 1238 (1950).

⁴ EISNER, E.: Research **4**, 183 (1951).

⁵ TOLANSKY, S.: Multiple Beam Interferometry. Oxford 1948.

⁶ Es muß z. B. vorausgesetzt werden, daß die Phasensprünge an allen 4 Silberflächen übereinstimmen.

Einleitung erwähnten früheren Verfahren sind dazu schlecht geeignet, da sie einen wellenlängenabhängigen Intensitätsausgleich besitzen.

Auf eine Unterlage aus amorphem Quarz ($n = 1,46$) wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur eine undurchsichtige Silberschicht aufgedampft, von der ein Streifen wieder abgekratzt wurde, um für die Nullpunktbestimmung eine Kante zu erhalten (vgl. Abschnitt 2). Das Licht fiel von der Seite der Unterlage her auf das Silber (Fig. 2). Die Unterlage war schwach keilförmig, so daß die Reflexion an der Vorderseite leicht ausgeblendet werden konnte. Als Lichtquelle diente eine

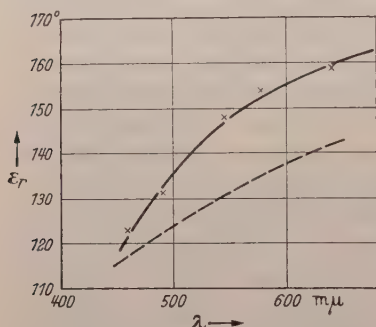


Fig. 3. Phasensprung ϵ_r bei der Reflexion des Lichtes an der Grenzfläche Quarz-Silber in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

— Gemessene Werte;
 --- berechnete Werte.

Hg-Höchstdrucklampe ($\lambda = 492, 546, 578 \text{ m}\mu$) und eine Punktlichtlampe ($\lambda = 640, 460 \text{ m}\mu$) mit entsprechenden Filtern.

Die Meßergebnisse zeigt Fig. 3 (für große λ strebt ϵ_r gegen 180°). Die Meßungenauigkeit beträgt etwa $\pm 3^\circ$. Sie wird im wesentlichen durch Temperaturschwankungen und kleinere Erschütterungen der Apparatur verursacht. In Fig. 3 wurden auch die Werte eingezeichnet, die man mit Hilfe der optischen Konstanten des Silbers¹ berechnen kann. Das hier gefundene Ergebnis stimmt im wesentlichen mit

dem von EISNER überein: Der Phasensprung zeigt einen starken Gang mit der Wellenlänge, und die gemessenen Werte liegen etwa 10% über den berechneten. Auf eine weitere Diskussion der gemessenen Kurve soll verzichtet werden, da es seit langem bekannt ist, daß Oberflächenschichten und andere Störeinflüsse die Meßergebnisse stark beeinflussen². Es kam hier nur darauf an, die Anwendbarkeit der neuen Meßmethode an einem Beispiel zu zeigen.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor R. FLEISCHMANN bin ich für viele wertvolle Hinweise und für die Zurverfügungstellung der Apparatur zu großem Dank verpflichtet.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

¹ HASS, G.: Optik I, 4 (1946). Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'ANS und LAX. 1949.

² Vgl. DRUDE, P.: Ann. Phys. **36**, 532, 880 (1889). — EISNER, E.: Research **4**, 183 (1950). — SCHOPPER, H.: Z. Physik **130**, 427 (1951).

Die Lumineszenz der Erdalkalipolysulfide.

Von

H. GOBRECHT und DIETRICH HAHN.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. Juni 1953.)

Es wird die Präparation von Strontium- und Bariumpolysulfid-Leuchtstoffen beschrieben, die bei Anregung mit der Hg-Linie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ gelb- bis rotorange lumineszieren. Die Spektren der Leuchtstoffe werden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, und die Lumineszenzintensität (Quantenausbeute) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Abklingung erfolgt exponentiell; bei Bestrahlung mit der Hg-Linie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ tritt ein sehr kleiner Photostrom von einigen 10^{-14} A auf. Analogien mit den bereits bekannten Alkalipolysulfid-Leuchtstoffen werden aufgezeigt; wie bei diesen ist der monomolekulare Leuchtvorgang dem Polysulfidmolekül zuzuschreiben, speziell dem Di- und Trisulfid.

Einführung.

In einer früheren Arbeit¹ wurde eine rote Lumineszenz der reduzierten Alkalisulfate, anregbar durch die Hg-Linie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$, beschrieben. Es wurde nachgewiesen, daß für diese Lumineszenz die Bildung von Alkalipolysulfiden, die bei der Reduktion entstehen, verantwortlich ist. In der vorliegenden Arbeit sollen die Erdalkalipolysulfide, auf die damals nur andeutungsweise eingegangen werden konnte, einer näheren Untersuchung unterzogen werden. Vorweg ist zu bemerken, daß die Präparation und Untersuchung der Erdalkalipolysulfide dadurch erschwert wird, daß die sich fast immer bildenden Erdalkalimonosulfide stabil und gute Luminophore sind (LENARD-Phosphore) und daher manchmal Störeffekte hervorrufen. Andererseits sind die gefundenen Tatsachen ein erneuter Beweis für die Lumineszenzfähigkeit der Polysulfide und eine Ergänzung der früheren Arbeit. Die Lumineszenz der Erdalkalipolysulfide wird übrigens nirgends erwähnt, nur an einer Stelle² wird die Bildung von Bariumpolysulfid bei der Sulfidpräparation beschrieben und bemerkt, daß hierdurch die Phosphoreszenz des Sulfids stark beeinträchtigt wird.

Präparation der Erdalkalipolysulfidleuchtstoffe.

Über die Eigenschaften der Erdalkalipolysulfide ist weniger bekannt als über die der Alkalipolysulfide. So sind Polysulfide des Berylliums

¹ GOBRECHT, H., u. DIETRICH HAHN: Z. Physik **132**, 111 (1952).

² LENARD, SCHMIDT, TOMASCHKE: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 23/1, S. 377. 1928.

zweifelhaft, und Magnesiumpolysulfide scheinen ebenso wie Calciumpolysulfide auf trockenem Wege nicht herstellbar, sondern nur in wäßriger Lösung existent zu sein. Dagegen existieren Polysulfide vom Strontium und Barium, die untereinander sehr ähnliche Eigenschaften besitzen. Man erhält sie z. B. durch Kochen der Sulfid- oder Hydroxydlösungen mit Schwefel, wobei bis zu 5 Schwefelatome gebunden werden können. Beim Eindampfen der Lösung verbleiben aber höchstens Tetrasulfidhydrate, die sich schon bei 100°C an der Luft sehr schnell unter Bildung von Trisulfiden zersetzen. Trisulfide kann man auch durch Erhitzen der Sulfide, Oxyde oder Carbonate mit Schwefel erhalten. Bariumtrisulfid schmilzt bei 554°C und zersetzt sich bei dieser Temperatur auch schon stark. Das gleichfalls stabile Bariumsulfid schmilzt unter Zersetzung bei 925°C . Exakte Angaben über Strontiumpolysulfide fehlen.

Diese aus der Literatur bekannten Tatsachen konnten auch bei der Herstellung von Polysulfidleuchtstoffen im vollen Umfang bestätigt werden. So gelang es z. B. gar nicht, Beryllium- und Magnesiumpolysulfidleuchtstoffe zu erhalten, und auch die Herstellung der Calciumpolysulfidleuchtstoffe scheint sehr zweifelhaft, denn bei allen Präparationen bildete sich überwiegend Sulfid, wie an der Lumineszenzfarbe, dem Nachleuchten und der deutlichen Thermolumineszenz gut erkannt werden konnte. Auf die Gegenwart von Polysulfid deutete lediglich ein manchmal vorhandenes rosa Leuchten ohne Nachleuchten hin. Eindeutig ließen sich dagegen lumineszierende Polysulfide des Strontiums und am besten die des Bariums herstellen. Wie bei den Alkalien wird auch bei den Erdalkalien mit wachsendem Atomgewicht das Normalpotential immer stärker negativ, der basische Charakter der Oxyde und Hydroxyde nimmt zu und damit auch die Tendenz, Polysulfide zu bilden.

Zur Anregung der Polysulfidleuchtstoffe wurde die Hg-Linie $\lambda = 366\text{ m}\mu$ verwendet. Die Intensität des Leuchtens ist etwa um eine Zehnerpotenz geringer als bei den Alkalipolysulfiden, besonders schwach ist die des Strontiumpolysulfids. Die Lumineszenzfarbe ist orangerötlich, sie schwankt bei den einzelnen Präparaten zwischen einem etwas rötlicheren und etwas gelblicheren Ton. Im Sichtbaren erstrecken sich die Spektren etwa von 500 bis 700 $\text{m}\mu$.

Strontiumpolysulfid läßt sich am bequemsten aus Strontiumcarbonat und Schwefel im Überschuß präparieren, wenn die Temperatur bei 500 bis 600°C gehalten wird. Bei zu hoher Temperatur bildet sich Sulfid, das sofort daran erkenntlich ist, daß es grün luminesziert, nachleuchtet und blaugrüne Thermolumineszenz aufweist. Sowohl an Luft wie im Vakuum bei 200°C läßt sich Strontiumpolysulfid auch aus Strontiumhydroxyd und Schwefel präparieren. Die gelborangefarbene Stron-

tiumpolysulfidlumineszenz wird bei -180°C deutlich nach rot verschoben. Das Polysulfid läßt sich stets chemisch dadurch nachweisen, daß man der wäßrigen Lösung, wie in¹ beschrieben, Kobalt-Dimethylglyoxim-Anilin hinzusetzt, und Rot- bzw. Blaufärbung beobachtet.

Bariumpolysulfidphosphore wurden am gründlichsten untersucht, einmal, weil Barium am leichtesten Polysulfid bildet, dann aber auch, weil ihre Lumineszenzeigenschaften — besonders die Lumineszenzspektren bei tiefen Temperaturen — durch Beimengung von Sulfid beeinflußt werden können und hierüber erst Klarheit gewonnen werden mußte. Solche Störungen waren bei den Alkalipolysulfiden ja unmöglich, da die Sulfide der Alkalien unbeständiger als die Polysulfide sind. Der chemische Nachweis auf Polysulfid ließ sich auch hier wieder durch Zusatz von Kobalt-Dimethylglyoxim-Anilin führen.

Das reine Bariumpolysulfid luminesziert bei $+20^{\circ}\text{C}$ gelb- bis rot-orange; bei -180°C ist sein Lumineszenzspektrum deutlich nach rot verschoben. Nachleuchten und Thermolumineszenz treten nicht auf (Thermolumineszenz ist jedenfalls visuell nicht bemerkbar). Reines — oder überwiegendes — Bariumsulfid, welches aus den gleichen Grundsubstanzen hergestellt wird, leuchtet blau bis grüngelb und bei -180°C intensiv gelb bis gelborange. Es zeigt außerdem grüngelbes Nachleuchten und grüngelbe Thermolumineszenz, ist also leicht zu identifizieren. Diese Bariumsulfidlumineszenz kommt natürlich durch geringe, im verwendeten Ausgangsmaterial noch enthaltene Schwermetallzusätze zustande, die aber für die Bariumpolysulfidlumineszenz ohne Belang sind, wie weiter unten näher ausgeführt wird. Enthält das Bariumpolysulfid reichlich Sulfid — und bei verschiedenen Präparationsarten ist das nicht zu vermeiden —, so ist sein Lumineszenzspektrum bei -180°C nach gelb anstatt nach rot verschoben. Ein weiteres Nebenprodukt bei fast allen Präparationen ist Sulfat. In der Regel stört es die Lumineszenz nicht, jedoch zuweilen, wenn es nämlich Polysulfid einschließt, durch seine Unlöslichkeit den chemischen Nachweis desselben. Außerdem wird das einmal gebildete und im Sulfat eingeschlossene Polysulfid auch bei höherem Nachglühen nicht zerstört, was dadurch nachgewiesen werden kann, daß sich das Präparat selbst beim Kochen in Salzsäure nicht löst, kein Schwefelwasserstoffgeruch auftritt, und es seine Lumineszenzfähigkeit behält. Daß schon geringe Polysulfidmengen, eingeschlossen in Sulfat, eine intensive Lumineszenz hervorrufen können, zeigen die Ergebnisse an den Alkalipolysulfiden¹.

Stellt man z.B. aus Bariumcarbonat und Schwefel im Überschuß (Gewichtsverhältnis 1:1) Polysulfid her, so entstehen bei Temperaturen unter 700°C , am sichersten bei 500 bis 600°C , orangefarben lumineszierende, gelbbraune Präparate, deren Lumineszenzspektrum bei

¹ Siehe Fußnote 1 auf S. 523.

— 180° C nach rot verschoben wird. Wählt man Temperaturen über 700° C, so entsteht neben dem Polysulfid reichlich Monosulfid. Die Lumineszenz bei Zimmertemperatur ist nicht wesentlich geändert, das Spektrum bei — 180° C ist jedoch nach gelb verschoben. Auf die Bariumsulfidbeimengung deutet auch eine zuweilen auftretende Thermolumineszenz hin.

Auch durch Erhitzen von Bariumoxyd mit Schwefel im Überschuß bildet sich Polysulfid, desgleichen beim Glühen von Bariumhydroxyd mit Schwefel, wobei die Reaktion schon bei 350° C einsetzt. Eine wäßrige Lösung von Bariumhydroxyd und Schwefel, an der Luft eingedampft, bildet auch Bariumpolysulfid. Glüht man Bariumsulfid mit Schwefel bei 350° C, so erhält man ebenfalls reines Polysulfid. Bei höherer Temperatur bildet sich neben Polysulfid schon merklich Sulfat, das, wie schon erwähnt, wegen seiner Unlöslichkeit den Polysulfidnachweis erschwert.

Um nachzuweisen, daß die Sulfatbildung für die Lumineszenz nicht wesentlich ist, wurde auch im Vakuum bei etwa 10^{-4} Torr präpariert. Sowohl aus Bariumsulfid und Schwefel, wie auch Bariumhydroxyd und Schwefel bildet sich schon bei 200 bis 300° C Polysulfid, welches rot-orange luminesziert.

Die Reduktion von Bariumsulfat mit Wasserstoff oder das Glühen eines Sulfat-Schwefelgemisches liefert meist zuviel Sulfid als Nebenprodukt und ist daher für die Polysulfidpräparation hier nicht so geeignet wie bei den Alkalisulfaten.

Bei der Präparation von Bariumpolysulfid aus Bariumcarbonat und Schwefel im Überschuß (Gewichtsverhältnis 1:1) bei 500 bis 600° C ändert weder die Verwendung von Ausgangssubstanzen verschiedenen Reinheitsgrades noch die Hinzufügung der Aktivatoren Kupfer, Wismut, Blei und Mangan etwas an der Polysulfidlumineszenz. Wurde jedoch nach dem Hinzufügen dieser Aktivatoren bei 1000° C geglüht, so trat grüne, blaugrüne, auch gelbe Lumineszenz auf, die immer mit Nachleuchten und Thermolumineszenz verbunden war. Bei dieser hohen Temperatur wurde eben überwiegend Sulfid gebildet; erst recht natürlich, wenn Bariumcarbonat nach dem Zusatz von Aktivatoren ohne Schwefelüberschuß (d. h. 0,225 g Schwefel pro Gramm Bariumcarbonat) bei 1000° C geglüht wurde. Auf die Monosulfidlumineszenz, die auch dann auftritt, wenn man in dieser Weise ohne Aktivatorzusatz präpariert, wurde oben schon hingewiesen. In diesem Falle ist die Lumineszenzintensität allerdings wesentlich schwächer. Diese Ergebnisse beweisen, daß die Polysulfidlumineszenz unabhängig von etwaigen Aktivatoren ist, dagegen die Lumineszenz der Monosulfide in starkem Maße von Schwermetallzusätzen beeinflusst wird.

Die Präparation von selbstaktivierten Erdalkalisulfaten, die bei Anregung mit der Hg-Linie $\lambda = 254\text{ m}\mu$ lumineszieren — entsprechend den

in¹ beschriebenen Alkalisulfaten führte zu keinem Erfolg. Bei den verwendbaren Temperaturen von etwa 500 bis 600° C wanderten die hinzugesetzten Erdalkalimetalle im Vakuum nicht in das Sulfatgitter ein. Auch nach der Reduktion der Erdalkalisulfate zeigte sich bei Anregung mit $\lambda = 254 \text{ m}\mu$ keine Lumineszenz.

Zusammenfassend kann man also sagen: Es lassen sich Barium- und Strontiumpolysulfidleuchtstoffe herstellen, die ähnlich wie die Alkalipolysulfide orangerot lumineszieren, wenn auch nicht so intensiv. Die Präparation bei tieferen Temperaturen (unter 500° C) oder im Vakuum liefert die reinsten Ergebnisse, da sich bei höherer Temperatur, besonders an Luft, Sulfide und Sulfate bilden können, die durch Nachleuchten, Thermolumineszenz und auch durch Änderung des Lumineszenzspektrums störend wirken. Diese störenden Nebenerscheinungen fehlten bei den Alkalipolysulfiden, da die Alkalien keine stabilen Sulfide besitzen. Die Erdalkalipolysulfide zeigen wie die Alkalipolysulfide eine Rotverschiebung ihrer Lumineszenzspektren bei -180°C .

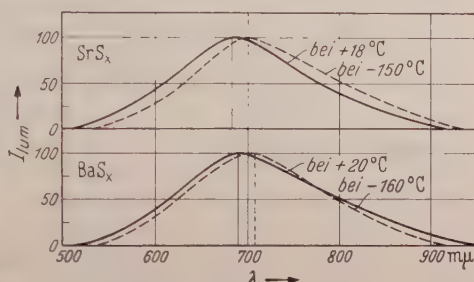


Fig. 1. Die Lumineszenzspektren von Strontium- und Bariumpolysulfid bei 20° und -160°C .

Eigenschaften der Erdalkalipolysulfidleuchtstoffe.

Da die Lumineszenzintensität der Erdalkalipolysulfidleuchtstoffe um etwa eine Zehnerpotenz schwächer ist als die der Alkalipolysulfide, ließen sich an ihnen keine so genauen Messungen durchführen. Außerdem existieren von der gesamten Erdalkalireihe nur Strontium- und Bariumpolysulfid — und nur letzteres luminesziert einigermaßen intensiv — im Gegensatz zur gesamten Alkalipolysulfidreihe. Immerhin wird sich im folgenden zeigen, daß die meisten Eigenschaften denen der Alkalipolysulfide stark ähneln.

Bei Anregung mit der Hg-Linie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ emittieren die Erdalkalipolysulfide ein kontinuierliches Spektrum, das sich von etwa 500 $\text{m}\mu$ bis 950 $\text{m}\mu$ erstreckt. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß geringfügige Unterschiede in der spektralen Verteilung auftreten können, die von der Präparationsweise abhängen. Die Fig. 1 gibt typische Lumineszenzspektren bei 20° C und -160°C wieder, die mit Monochromator und ultrarotempfindlichem Multiplier (Fabrikat Maurer) erhalten wurden.

Die Rotverschiebung der Lumineszenzspektren bei tiefer Temperatur ist etwa genau so groß wie bei den Alkalipolysulfiden. Im übrigen

¹ Siehe Fußnote 1 auf S. 523.

liegen die Bandenmaxima bei $700\text{ m}\mu$, während sie bei den Alkalipolysulfiden bei 750 bis $800\text{ m}\mu$ lagen; auch bei visueller Betrachtung erscheint die Lumineszenz der Erdalkalipolysulfide etwas mehr gelb als die der Alkalipolysulfide. Wie bei diesen kann schließlich auch eine kleine Verschiebung der Bandenmaxima nach rot mit wachsendem Atomgewicht des Erdalkalimetalls im Polysulfidmolekül bemerkt werden. Bei höherer Temperatur sind die Lumineszenzintensitäten zu klein, um eine Spektralaufnahme der gesamten Bande zu gestatten. Nach orientierenden Messungen scheint dann auch keine Verschiebung der

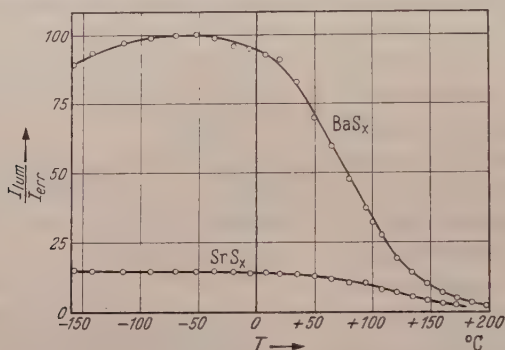


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz (Quantenausbeute) von Strontium- und Bariumpolysulfid.

Spektren mehr vorhanden zu sein. Durch kurzwelliges Ultraviolett, z. B. die Hg-Linie $\lambda = 254\text{ m}\mu$, lassen sich die Erdalkalipolysulfide nicht zum Leuchten erregen.

Bei Anregung mit schnellen Elektronen (etwa 40000 V) emittieren die Erdalkalipolysulfide die gleiche Lumineszenz wie bei Anregung mit der Hg-Linie $\lambda = 366\text{ m}\mu$. Sie ist aber im allgemeinen weniger intensiv. Ein den selbstaktivierten Alkalisulfaten entsprechendes blaues Leuchten bei Kathodenstrahlanregung oder der Hg-Linie $\lambda = 254\text{ m}\mu$, zeigt sich jedoch nie.

In Fig. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von Strontium- und Bariumpolysulfid dargestellt. Auch sie entspricht weitgehend der der Alkalipolysulfide. Die Lumineszenzquantenausbeute ist gegenüber den Alkalipolysulfiden etwa um den Faktor 10 geringer. Aus Fig. 2 ist außerdem zu ersehen, daß die Quantenausbeute von Strontiumpolysulfid fast um eine Zehnerpotenz geringer ist als die von Bariumpolysulfid. Thermolumineszenz scheint bei den Erdalkalipolysulfiden weder im Sichtbaren noch im nahen Ultrarot aufzutreten.

Fig. 3 zeigt die Abklingung von Strontium- und Bariumpolysulfid an zwei typischen Präparationsbeispielen. Die Abklingung ist wie bei den Alkalipolysulfiden exponentiell, die Zeitkonstante beträgt etwa

$3 \cdot 10^{-4}$ sec bei Strontiumpolysulfid und etwa $4 \cdot 10^{-4}$ sec bei Bariumpolysulfid. Wie bei den Alkalipolysulfiden klingt also auch hier das Polysulfid des leichteren Erdalkalimetalls etwas schneller ab.

Ferner wurde die Photoleitfähigkeit der Erdalkalipolysulfide bei Anregung mit der Hg-Linie $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ untersucht. Der Photostrom betrug etwa 3 bis $5 \cdot 10^{-14}$ A bei Bariumpolysulfid und etwa $1 \cdot 10^{-13}$ A bei Strontiumpolysulfid, der Dunkelstrom war etwa 10 bis 20mal größer. Dieser sehr kleine Photostrom ist sicherlich auf eine geringe Sulfid- bzw. Schwefelbeimengung zurückzuführen, da sowohl Monosulfid wie Schwefel eine höhere Photoleitfähigkeit aufweisen. Außerdem erhöht sich der Photostrom, wenn das Polysulfidpräparat stärker sulfidhaltig ist. Die Alkalipolysulfide zeigen eine noch etwas kleinere Photoleitfähigkeit. Diese sehr geringe Photoleitfähigkeit kann wohl als Bestätigung des monomolekularen Leuchtmechanismus der Polysulfidleuchtstoffe aufgefaßt werden, der durch das exponentielle Abklingen und die in ¹ durchgeführten Messungen der Temperatur- und Erregungsintensitätsabhängigkeit der Quantenausbeute sichergestellt wurde. Phosphore mit bimolekularem Leuchtmechanismus zeigen jedenfalls eine um 2 bis 3 Zehnerpotenzen größere Photoleitfähigkeit. Eine allgemeine Arbeit über die Photoleitfähigkeit von Phosphoren, die die Polysulfidleuchtstoffe im Zusammenhang behandeln wird, steht vor dem Abschluß.

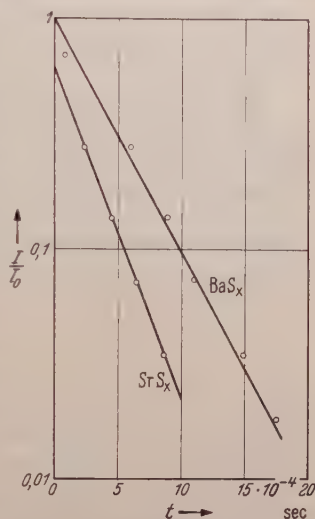


Fig. 3. Die Abklingung von Strontium- und Bariumpolysulfid.

Schlußbemerkung.

Es konnte gezeigt werden, daß außer den Alkalien auch die Erdalkalien lumineszierende Polysulfide bilden. Damit ist die bisher nur bei den Alkalipolysulfiden bekannte Lumineszenzfähigkeit der Polysulfide an weiteren Präparaten sichergestellt. Die Lumineszenz der Erdalkalipolysulfide ähnelt der der Alkalipolysulfide im Spektrum, der Temperaturabhängigkeit und Abklingung so stark, daß man nunmehr mit Sicherheit die Schwefelkette des Polysulfidmoleküls als das „Lumineszenzzentrum“ ansehen darf. Vorhandene Unterschiede — z. B. das mehr nach gelb verschobene Lumineszenzspektrum und die kleinere Zeitkonstante der Abklingung — lassen sich wohl auf die Tatsache

¹ Siehe Fußnote 1 auf S. 523.

zurückführen, daß die Erdalkalipolysulfide gegenüber den Alkalipolysulfiden eine unsymmetrische Struktur besitzen müssen. Ihre Moleküle enthalten ja nur ein Metallatom, während die Schwefelkette der Alkalipolysulfide an jeder Seite von einem Alkaliatom begrenzt ist. Es scheint aber erneut bewiesen, daß nur die Di- und Trisulfide für den Leuchtvorgang verantwortlich sein können. Das geht aus der Stabilität der Präparate an der Luft und ihrer Beständigkeit gegen Temperaturen bis etwa 800° C hervor. Die Polysulfide stellen also ähnlich wie die Wolframate und Uranylverbindungen Reinstoffphosphore dar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für die leihweise Überlassung eines Silit-Ofens und die Unterstützung mit Chemikalien herzlich danken, desgleichen Herrn cand. phys. B. GRETZINGER für wertvolle Hilfe bei den Messungen.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Zur Minimumstrahlkennzeichnung bei Spektrographen.

Von
HANS WOLTER.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. Juni 1953.)

Zu der 1950 veröffentlichten Methode [1], die Meßgenauigkeit bei Spektrographen durch Minimumstrahlkennzeichnung zu verbessern, wird eine zweckmäßige Justierung der damals benutzten Phasenplatte mitgeteilt. Diese Justierung bewirkt, daß neben der hier ohnehin vollkommenen Amplitudengleichheit auch der 180° -Phasenunterschied beider Bündelhälften für weite Spektralgebiete (z. B. für das gesamte Sichtbare, oft auch weit darüber hinaus) bei fest bleibender Justierung erhalten bleibt. Polarisatoren werden nicht benötigt, und der Anwendung im Ultrarot oder Ultraviolett erwachsen keine besonderen Schwierigkeiten.

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit [1, S. 363] wurde kurz mitgeteilt, wie das Auflösungsvermögen eines Spektrographen durch Minimumstrahlkennzeichnung in gewisser Hinsicht gesteigert werden kann. Dort wurde berichtet, daß man erstens Messungen über die Lage von Linien verbessern und zweitens ein empfindliches Maß für die Spektrallinienbreite aus der Minimumschärfe gewinnen kann, wenn man zur Durchführung der Minimumstrahlkennzeichnung in den parallelen Teil des Spektrographenstrahlenganges eine 180° -Phasenplatte setzt. Diese Wirkung beruht auf der FRAUNHOFER-Beugung an einer Rechtecköffnung (hier etwa der Prismenfläche), deren Hälften amplitudengleich, aber um 180° gegeneinander phasenverschoben sind. Das Beugungsbild (ein solches ist auch das Spektrographenspaltbild im Lichte einer Spektrallinie) hat in seiner Mitte dann ein scharfes Minimum.

Ohne einer ausführlichen experimentellen Arbeit vorzugreifen, ergänzen wir jene Mitteilung heute durch den Nachweis, daß der damals in einem speziellen Ausführungsbeispiel benutzte Phasenschieber nicht so ungeeignet ist, wie von anderer Seite [2] neuerdings behauptet wurde. Der alte Phasenschieber erfordert gegenüber dem von MOSER und SCHMIDT heute bei einem zweiten Ausführungsbeispiel eingesetzten Bauelement [2] [3] zwar sorgfältigere Justierung, erfüllt dann aber die Forderungen der Minimumstrahlkennzeichnung bezüglich Amplitude und Phase vollkommener und ist in größeren Spektralgebieten, auch im Ultrarot und Ultraviolett, und für beliebige Polarisation in fest bleibender Justierung verwendbar.

Erreicht wird dies durch eine Kompensation der Phasenfehler, die durch Wechsel der Wellenlänge entstehen, mit Hilfe anderer Phasenfehler, die durch eine Änderung des Einfallswinkels verursacht werden. Zu dem Zweck wird der Phasenschieber dort in den Spektrographen eingebaut, wo die Strahlen verschiedener Wellenlänge bereits unterschiedliche Richtung haben; dazu eignet sich in erster Linie der Platz zwischen dem Prisma bzw. dem Gitter und dem Spektrographenobjektiv.

2. Allgemeine Berechnung der Phasenverschiebung; Kompensation der Wellenabhängigkeit.

Die Fig. 1 zeigt die benutzte Anordnung. Sie unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Prismenspektrographen dadurch, daß in den

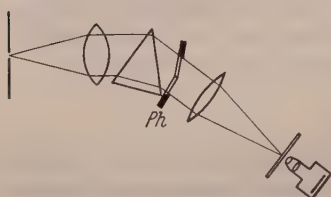


Fig. 1. Schema eines Spektrographen, ausgerüstet mit 180° -Phasenplatte Ph zum Zwecke der Minimumstrahlkennzeichnung.

parallelen Teil des Strahlenganges eine 180° -Phasenplatte Ph gesetzt ist; diese dreht das Licht der einen Bündelhälfte um 180° gegenüber der anderen, wie in der oben zitierten Arbeit beschrieben wurde [1]. Der Erfolg ist in jede Spektrallinie durchziehendes Minimum, das speziell die Lage der Linie sehr genau kennzeichnet und vermessen läßt, und dessen Breite ein empfindliches Maß

der Spektrallinienbreite $\Delta\lambda$ ist. Wegen der photographischen Korngröße wird die Feinheit des Minimums oft nur ausnutzbar, wenn nicht unmittelbar auf der Platte in der Spektrographenkassette, sondern über eine 4- bis 40fach vergrößernde Mikrokamera (Fig. 1) aufgenommen wird.

Die 180° -Phasenplatte Ph besteht, wie Fig. 1 und 2 andeuten, aus zwei genau oder annähernd gleich dicken Planparallelplatten (oder aus zwei Stücken einer zerschnittenen Plan-plan-Platte, für die auch ein Keilwinkel und sogar eine leichte Flächenkrümmung im Sinne einer Linsenwirkung zugelassen werden können). Die beiden Plattennormalen mögen einen Winkel $\delta = \varepsilon - \varepsilon'$ bilden; ε bzw. ε' bezeichnen die Einfallswinkel zweier zueinander paralleler Strahlen bezüglich der Platten. Während $\delta = \varepsilon - \varepsilon'$ für alle Wellenlängen des Spektrums gleich ist, sind ε und ε' selbst, insbesondere auch der Winkel $\vartheta = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2}$ zwischen einfallendem Strahl und der Winkelhalbierenden beider Plattennormalen (Fig. 2) wellenlängenabhängig.

Bezeichnen wir mit n und n' die Brechungsindizes der Platten und mit λ die Wellenlänge in Luft, so entnimmt man der Fig. 2 die Phasen-

differenz

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \left\{ d \frac{n - \cos(\varepsilon - \eta)}{\cos \eta} - d' \frac{n' - \cos(\varepsilon' - \eta')}{\cos \eta'} \right\} \quad (1)$$

$$\frac{\sin \varepsilon}{\sin \eta} = n; \quad \frac{\sin \varepsilon'}{\sin \eta'} = n'$$

zwischen dem durch die obere bzw. dem durch die untere Platte gegangenen Wellenbündel. Dabei konnten die FRESNELSchen Phasenglieder für beide Platten als gleich angesehen werden, da wir in der Praxis mit hinreichend kleinen Winkeln δ zwischen beiden Platten auskommen werden. Sind die Winkel ε und ε' selbst ebenfalls nicht zu groß, so gilt näherungsweise

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \times \left\{ d \cdot (n - 1) \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2n}\right) - d' \cdot (n' - 1) \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon'^2}{2n'}\right) \right\} \quad (2)$$

Dieser Phasenunterschied soll für das ganze Spektrum möglichst konstant (hierspeziell gleich π) werden. Das kann freilich nicht erzwungen werden; aber für mindestens zwei Wellenlängen des Spektrums läßt sich die Bedingung $\varphi = \pi$ erfüllen.

Die Rechnung sei für den am einfachsten realisierbaren Fall gleichen Materials beider Platten ($n = n'$) und nicht zu stark unterschiedlicher Plattendicken ($d - d' \ll d'$) weitergeführt. Dafür wird aus Gl. (2)

$$\frac{\varphi}{2\pi} \cdot \frac{\lambda \cdot n}{n - 1} = (d - d') n + d' \cdot \delta \cdot \vartheta; \quad \delta = \varepsilon - \varepsilon'; \quad \vartheta = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2}. \quad (3)$$

Während d , d' , δ wellenlängenunabhängig sind, sind n und

$$\vartheta = f(\lambda) + \vartheta_0$$

Funktionen der Wellenlänge. $f(\lambda)$ gibt die durch das Prisma verursachte Wellenlängenabhängigkeit des Winkels zwischen Strahl und der Winkelhaltierenden der Plattennormalen; ϑ_0 ist eine durch die Justierung der Phasenplatte festzulegende wellenlängenunabhängige Konstante. Wir schreiben daher

$$\frac{\varphi}{2\pi} \cdot \frac{\lambda \cdot n}{n - 1} = (d - d') n + d' \cdot \delta \cdot (f(\lambda) + \vartheta_0) \quad (4)$$

und wollen — das ist das Wesen der eingangs genannten Kompensation — bei vorgegebener Winkeldispersion $f(\lambda)$, bei vorgegebenem Platten-

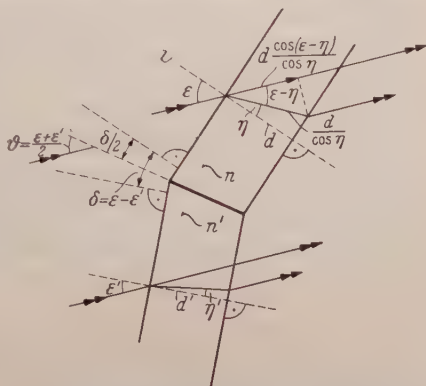


Fig. 2. Skizze der Phasenplatte zur Veranschaulichung der Winkelbezeichnungen. Alle mit Doppelpfeil versehenen Geraden sind zu den betrachteten einfallenden Strahlen parallel. \perp bezeichnet rechte Winkel.

material $n=n(\lambda)$ und vorgegebenen Plattendicken d und d' die Justiergrößen δ und ϑ_0 so bestimmen, daß für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 des Spektrums $\varphi=\pi$ wird; die Größen δ und ϑ_0 lassen sich aus den beiden Gleichungen

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda_i \cdot n(\lambda_i)}{n(\lambda_i) - 1} = (d - d') n(\lambda_i) + d' \cdot \delta \cdot (f(\lambda_i) + \vartheta_0); \quad i = 1; 2 \quad (5)$$

berechnen zu

$$\delta = \frac{\frac{n_1 \lambda_1}{2(n_1 - 1)} - \frac{n_2 \lambda_2}{2(n_2 - 1)} - (d - d')(n_1 - n_2)}{d'(f(\lambda_1) - f(\lambda_2))}, \quad (6)$$

$$\vartheta_0 = \frac{1}{d' \cdot \delta} \cdot \left\{ \frac{\lambda_1 n_1}{2(n_1 - 1)} - n_1 \cdot (d - d') - d' \cdot \delta \cdot f(\lambda_1) \right\}; \quad (7)$$

mit diesen Justiergrößen δ und ϑ_0 kann dann die Phasenverschiebung nach (4) oder genauer nach (1) für jede Wellenlänge berechnet werden.

Wir wollen in den nächsten Abschnitten den Erfolg dieser Methode an Hand zweier Beispiele numerisch untersuchen.

3. Beispiel eines Gitterspektrographen.

Die Winkeldispersion des Gitters in der m -ten Ordnung ist beschrieben durch

$$f(\lambda) = \arcsin \frac{\lambda m}{g}. \quad (8)$$

Mit einer Gitterkonstanten $g=10\mu$, der Plattendicke $d=d'=1$ mm und Plattenbrechungsindizes, die von 1,505 im Rot (A) bis auf 1,525 im Violett (H) anstiegen¹, ergab sich für die erste Ordnung nach Gl. (6) der optimale Winkel zwischen den Plattennormalen

$$\delta = 0,01523 \text{ Radian} = 52,35'$$

und nach Gl. (7) der Winkel zwischen der Gitternormalen einerseits und der Winkelhalbierenden beider Plattennormalen andererseits zu

$$\vartheta_0 = -0,0017 \text{ Radian} = -5,85''$$

Dabei waren als die Wellenlängen, für die φ streng zu 180° verlangt wurde, $\lambda_1=0,43405\mu$ und $\lambda_2=0,65628\mu$ gewählt worden. Die Fig. 3 zeigt durch die mit I bezeichnete Kurve in der oberen Bildhälfte die Phasen φ , die sich mit den erhaltenen Werten δ und ϑ_0 auch für die anderen Teile des Spektrums nach Gl. (4) berechnen ließen.

Die Abweichung vom verlangten Wert $\varphi=180^\circ$ liegt überall unter 1° und ist völlig bedeutungslos. Zum Vergleich sind auch die von MOSER für seine Anordnung mitgeteilten Phasenwerte eingetragen [2].

¹ Ein solches Plattenpaar, gefertigt von der Firma I. D. Möller, Wedel in Holstein, besaß zwar infolge seiner geringen Dicke nicht ideale Interferenzqualität, erwies sich aber für den vorliegenden Zweck als sehr geeignet.

Man beachte auch, daß bei unserer Phasenplatte beide Bündel streng gleiche Intensität haben und daher in der Spaltbildmitte die größtmögliche Minimumschärfe liefern. Das gilt auch in den nach links und rechts anschließenden unsichtbaren Spektralgebieten. Auch die Phasenverschiebung bleibt dort nahezu 180° , und die Phasenplatte ist also in einer und derselben Justierung in allen Spektralgebieten verwendbar, wo nur das Plattenmaterial noch hinreichend durchlässig ist.

Daß bei den Gitterspektrographen die Wellenlängenabhängigkeit der von der Phasenplatte bewirkten Phasenverschiebung so vollständig durch die Wellenlängenabhängigkeit des Einfallswinkels kompensiert werden kann, liegt an dem fast linearen Verlauf des Einfallswinkels mit der Wellenlänge (vgl. Fig. 3 unten!). Man erkennt das unter anderem an der Gl. (6), wenn man einmal für diese grobe Betrachtung von der Dispersion des Plattenmaterials absieht. Dann ist nämlich (6) bei $d=d'$ identisch mit

$$\delta = \frac{n}{2d'(n-1)} : \frac{\Delta f(\lambda)}{\Delta \lambda}. \quad (9)$$

Ist $f(\lambda)$ eine lineare Funktion, also ihre Steigung konstant, so kommt man nach (9) mit derselben Justierung δ für alle Wellenlängen aus.

Der Gitterspektrograph hat also dieser Kompensationsmethode günstigste Voraussetzungen geboten. Deshalb betrachten wir als anderes Extrem einen Prismenspektrographen mit Flint-F3-Prisma und einer extrem nichtlinearen Winkeldispersion im nächsten Abschnitt.

4. Beispiel eines Prismenspektrographen mit Flint-F3-Prisma.

Die untere Hälfte der Fig. 3 zeigt mit der Kurve *II* den nichtlinearen Dispersionsverlauf eines 60° -Flint-F3-Prismas. Justiert man die Phasenplatte, die bereits im vorhergehenden Abschnitt zur Diskussion stand, für dieses Prisma optimal, so muß nach Gl. (6) und (7) der Winkel zwischen den beiden Plattennormalen

$$\delta = -0,00747 \text{ Radian} = -25,7'$$

und der Winkel zwischen den Winkelhalbierenden beider Plattennormalen einerseits und der als Nullpunkt der Winkelzählung für die Dispersionskurve gewählten prismatischen Ablenkung 46° andererseits

$$\vartheta_0 = -0,1485 \text{ Radian} = -8^\circ 30'$$

sein. Unter optimaler Justierung ist dabei die Stellung beider Platten verstanden, bei der für $\lambda_1 = 0,43405 \mu$ und $\lambda_2 = 0,65628 \mu$ streng die Phasenverschiebung $\varphi = 180^\circ$ ist.

Für das gesamte sichtbare Spektrum wird dann die Phasenverschiebung φ , nach Gl. (4) berechnet, durch die stark gekrümmte Kurve *II* der Fig. 3 oben wiedergegeben. Die maximale Abweichung von 180° beträgt

$\pm 14^\circ$ und liegt in derselben Größenordnung wie die maximale Abweichung bei der MOSERSchen Anordnung (schätzungsweise 25°). Die Auswirkung dieses Phasenfehlers auf die Spektrallinienwiedergabe wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

Man kann ferner immer dann, wenn auf einer Aufnahme nur ein kleines Spektralgebiet erfaßt werden soll, die beiden Punkte strenger

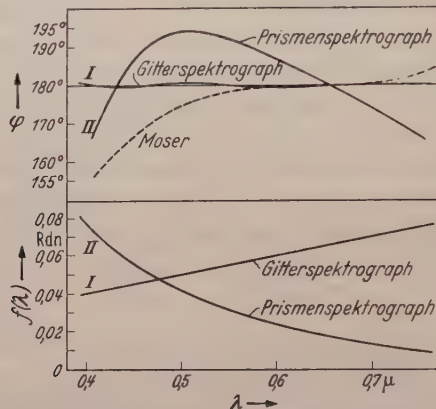


Fig. 3. Unten: Winkeldispersion $f(\lambda)$ des Spektrums (= Ablenkwinkel-Konstante), *I* für einen Gitterspektrographen (Gitterkonstante $g = 10 \mu$), *II* für einen Spektrographen mit 60° -Flint-F 3-Prisma, im Grünblau auf minimale Ablenkung eingestellt. Oben: Berechnete Phasendifferenz zwischen beiden Bündelhälften, bewirkt durch die Phasenplatte Ph (Fig. 1) in Abhängigkeit von der Wellenlänge, *I* im Gitterspektrographen, *II* im Prismenspektrographen. Zum Vergleich wurde die von MOSER und SCHMIDT [2] mitgeteilte Kurve eingetragen.

180° -Phasenverschiebung zusammenrücken lassen und zur Berechnung der Justiergrößen statt (6) und (7) dann die Gleichungen

$$\delta = \left\{ n - \left(2(d - d')(n - 1) + \frac{\lambda}{n - 1} \right) \cdot \frac{dn}{d\lambda} \right\} : 2d'(n - 1) \cdot \frac{df(\lambda)}{d\lambda}, \quad (6')$$

$$\vartheta_0 = \frac{n}{\delta \cdot d'} \left\{ \frac{\lambda}{2(n - 1)} - (d - d') \right\} - f(\lambda) \quad (7')$$

benutzen. Die dann erhaltene Kurve $\varphi = \varphi(\lambda)$ berührt dann an dieser Stelle die horizontale Gerade $\varphi \equiv 180^\circ$. Doch wird der nächste Abschnitt zeigen, daß auch Phasenfehler bis zu $\pm 14^\circ$ ohnehin unbedenklich sind und eine einzige Justierung für ein so großes Gebiet wie das ganze sichtbare Spektrum auch bei Prismenspektrographen ausreicht.

5. Die Auswirkung von Phasenfehlern des Phasenschiebers auf das Spektrallinienbild.

Der Amplitudenverlauf des Lichtes auf der Spektrographenplatte bei Anwendung einer Phasenverschiebung φ zwischen beiden Hälften des parallelen Bündelanteiles entnehmen wir der Gl. (37) auf S. 351

der oben zitierten Arbeit [1]:

$$|E(\gamma)| = \text{konst.} \cdot \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} b \gamma\right)}{\frac{\pi}{2} b \gamma} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} b \gamma + \frac{\varphi}{2}\right) \right|; \quad (10)$$

b ist die Gesamtbreite des vom Phasenschieber durchgelassenen Bündels (vgl. Fig. 4!), und γ ist die Richtvariable

$$\gamma = \frac{\sin \alpha}{\lambda}.$$

α bezeichnet darin den Winkel zwischen den Strahlen, die vom Objektivknotenpunkt H zum betrachteten Photoplatteaufpunkt A bzw. zum Linienmittelpunkt M

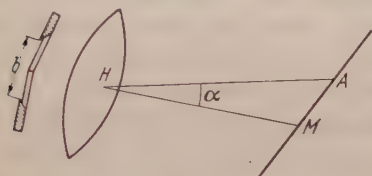


Fig. 4.

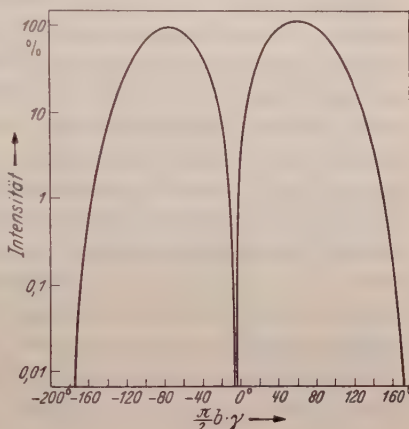


Fig. 5.

Fig. 4. Zu den für das Richtdiagramm, Gl. (4) und Fig. 5, benutzten Bezeichnungen. H photoplatte-seitiger Knotenpunkt (hier zugleich Hauptpunkt) des Spektrographenobjektivs; M ideale Spaltbildmitte auf der Photoplatte bei streng monochromatischer Strahlung ohne Minimumstrahlkennzeichnung (zugleich Ort des Minimums bei idealer Minimumstrahlkennzeichnung mit genauer 180° -Phasenverschiebung); A variabler Aufpunkt auf der Photoplatte, für den die Strahlungsleistung $|E(\gamma)|^2$ pro Raumwinkeleinheit in Gl. (11) und in Fig. 5 jeweils angegeben ist.

Fig. 5. Bei Minimumstrahlkennzeichnung mit 194° Phasenverschiebung (statt der verlangten 180°) auftretendes Spektrallinienbild, berechnet nach Gl. (11). Die Ordinate gibt in logarithmischer Teilung die Strahlungsleistung pro Raumwinkeleinheit als Funktion des Winkels α (Bezeichnung siehe Fig. 4!). Um für Spektrographen mit verschiedenen Prismenbreiten b eine gemeinsame Darstellung zu geben, wurde statt α als Abszisse $\frac{\pi}{2} \frac{b}{\lambda} \cdot \sin \alpha$ gewählt. Im Grün eines Spektrographen mit 60° -Flint-F3-Prisma der Breite $b = 7$ cm und der Objektivbrennweite 70 cm entspricht die gezeichnete Minimumverschiebung am Ort der Spektrographenkassette einer Strecke von $0,4 \mu$ und die ganze gezeichnete Abszissenbreite einer Strecke von 20μ .

zeigen. Die Spektrallinienbreite selbst ist in Gl. (10) als extrem klein im Vergleich mit dem Auflösungsvermögen des Spektrographen vorausgesetzt. Führen wir in (10) ausdrücklich den Phasenfehler $\varphi - 180^\circ$ ein, so ist also die Intensitätsverteilung gegeben durch

$$|E(\gamma)|^2 = \text{konst.} \cdot \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} b \gamma\right)}{\frac{\pi}{2} b \gamma} \right)^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{2} b \gamma + \frac{\varphi - 180^\circ}{2}\right). \quad (11)$$

Die Fig. 5 zeigt den mittleren Teil dieser Intensitätsverteilung für einen Phasenfehler 14° , der sich als maximaler Fehler bei dem Gitterspektro-

graphen mit Flint-F3-Prisma im vorhergehenden Abschnitt herausgestellt hatte.

Gegenüber dem idealen Bilde, das Verfasser in der Fig. 3b auf S. 352 der zitierten Arbeit [1] gab, ist hier das scharfe Mittelminimum um ein Stück

$$\frac{\pi}{2} b \gamma_{\min} = -\frac{\varphi - 180^\circ}{2} = -7^\circ \quad (12)$$

verschoben, und die Maxima zu Seiten des Minimums zeigen einen leichten Höhenunterschied gegeneinander. Dieser Höhenunterschied ist ohne Belang. Die Minimumverlagerung betrifft alle Nachbarlinien in nahezu gleicher Weise; sie könnte nur dann zu Fehlern, und zwar systematischen, bei der Vermessung von Linien führen, wenn eine Linie an sehr weit von ihr entfernte Bezugslinien, die einem merklich anderen Phasenfehler $\varphi - 180^\circ$ unterliegen, angeschlossen würde. Das aber hätte aus ganz anderen und zwar bekannten Gründen größere Fehler zur Folge, als die Minimumverlagerung verursacht, und verbietet sich also ohnehin. Sollte sich das später einmal — etwa durch Verbesserung der Photoplatten — ändern, so könnte die wellenabhängige Minimumverschiebung ohne Schwierigkeiten in Rechnung gestellt werden¹.

Entscheidend ist, daß die Minimumschärfe nicht durch die leichten Phasenfehler bis zu $\pm 14^\circ$ leidet.

6. Zur praktischen Justierarbeit.

Der Phasenschieber wird am einfachsten halbempirisch in Prismenspektrographen einjustiert. Zunächst wird der nach Gl. (6) berechnete

¹ Fast ebenso unbedeutend ist auch der Phasenfehler der MOSERSchen Anordnung, da er nur im Violett bei dem gewählten Einfallswinkel über die Fehler unserer Anordnung steigt (bis auf 25°). Reizvoll an der MOSERSchen Anordnung ist ihre bequeme Justierbarkeit; sie ist vermutlich überall dort gut verwendbar, wo es gute Polarisatoren gibt (im Sichtbaren also) und dort, wo die metallische Reflexion der Totalreflexion nicht zu stark unterlegen ist. Starke Amplitudenunterschiede, wie sie im Ultraviolett bei der MOSERSchen Anordnung auftreten, machen das Minimum unscharf und vermindern die Meßgenauigkeit, insbesondere dann, wenn aus der Minimumschärfe auf die Spektrallinienbreite $\Delta \lambda$ geschlossen werden soll. Haben die beiden Bündelhälften zwar die richtige Phasenverschiebung 180° , aber die etwas verschiedenen Intensitäten 1 bzw. r , so ist die Intensitätsverteilung statt durch die Gl. (11) gegeben durch

$$|E(\gamma)|^2 = \text{konst.} \cdot \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} b \gamma\right)}{\frac{\pi}{2} b \gamma} \right)^2 \cdot \left\{ \mathfrak{C}^2 \left(\frac{\ln r}{4} \right) \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} b \gamma \right) + \mathfrak{S}^2 \left(\frac{\ln r}{4} \right) \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} b \gamma \right) \right\}.$$

Wenn r 80% beträgt, dann hat die Intensität im Minimum immerhin noch $4\frac{0}{100}$ der Seitenmaxima, also ein Vielfaches des unvermeidlichen Streulichtes. Die Hauptschwierigkeit der MOSERSchen Apparatur ist wohl die Beschaffung guter Polarisatoren in unsichtbaren Spektralbereichen.

Winkel δ zwischen den Plattennormalen eingestellt. Dazu wird der Phasenschieber in bekannter Weise auf dem Tischchen eines Spektrometers statt des Prismas aufgebaut; seine Platten werden dann so zueinander gedreht, bis das an ihnen reflektierte Kollimatorlicht im Fernrohr Spaltbilder unter dem Winkel 2δ erscheinen läßt. Der so vorjustierte Phasenschieber wird in den Spektrographen eingesetzt und als Ganzes gedreht, bis irgendeine scharfe Spektrallinie ein symmetrisches Minimum erhält. Das tritt bei mehreren diskreten Stellungen des Phasenschiebers ein; es wird die eine Stellung ausgewählt, bei der auch die anderen Testlinien des gewünschten Spektralbereiches ein symmetrisches Minimum zeigen. Dabei werden die Linien zweckmäßig mit einem Mikroskop beobachtet, das an die Stelle der Mikrokamera in Fig. 1 tritt. Da bei herabgesetztem Auflösungsvermögen des Spektrographen die Unsymmetrie des Linienbildes deutlicher wird, justiert man am besten mit verkleinerter Durchlaßöffnung des Phasenschiebers. Dadurch wird man zugleich völlig unabhängig von der Schärfe und Kontur der zur Justierung benutzten Spektrallinien.

Dieses Justierverfahren führt schnell zum Ziel, wenn die Differenz der Plattendicken bekannt ist. Bei Platten, die aus einer Planplatte durch Zerschneiden hergestellt sind, ist diese Differenz hinreichend genau gleich Null zu setzen. In anderen Fällen ist eine sorgfältige Messung des Dickenunterschiedes z. B. nach dem FIZEAUSCHEN Verfahren oder nach der vom Verfasser a. a. O. beschriebenen Methode zunächst vorzunehmen. Wünscht man das zu umgehen, so gelingt bei einiger Übung auch die vollempirische Einjustierung; sie gestaltet sich jedoch mühsamer, da zwei Winkel (δ und ϑ_0) systematisch zu variieren sind.

Bei Gitterspektrographen ist die rein goniometrische Einjustierung relativ leicht, da das Spektrum nullter Ordnung einen bequemen Nullpunkt für die goniometrische Einstellung auch des richtigen Wertes für ϑ_0 gibt.

Zusammenfassung.

Zu der 1950 vom Verfasser vorgeschlagenen Anwendung der Minimumstrahlkennzeichnung auf Spektrographen mit Gitter oder Prisma eignet sich besonders gut eine Phasenplatte, die aus zwei gleichen oder nahezu gleichen Glas- oder Homosil- oder Steinsalzplatten besteht. Beide Platten bilden einen Winkel miteinander und werden zwischen das Prisma bzw. das Gitter eines Spektrographen und das Spektrographenobjektiv eingesetzt. Weitere Änderungen des Spektrographen sind nicht erforderlich; allerdings ist es zweckmäßig, die Spektrallinienbilder nicht unmittelbar auf einer Platte aufzufangen, sondern nochmals vergrößernd mit einer Mikrokamera zu photographieren. Nur dadurch wird meist das die Spektrallinien durchziehende feine Minimum voll auswertbar. Es erlaubt eine genauere Vermessung von Linienabständen

und eine Beurteilung der Spektrallinienbreite, die ohne Minimumstrahlkennzeichnung einen Spektrographen höheren Auflösungsvermögens erfordern würde.

Die erste Bedingung der Minimumstrahlkennzeichnung (Intensitätsgleichheit beider Bündel) ist bei der genannten Phasenplatte mit hoher Genauigkeit erfüllt. Die zweite Bedingung (Phasenunterschied $= 180^\circ$) kann durch zweckmäßige Justierung für Gitterspektrographen ebenfalls exakt und für Prismenspektrographen mit ausreichender Genauigkeit erfüllt werden.

Die Vorrichtung ist in weiten Spektralgebieten (z.B. dem gesamten Sichtbaren) in einer einzigen Justierung verwendbar. Der Benutzung im Ultrarot und Ultraviolett stehen keine Schranken entgegen, wenn die Phasenplatte aus einem im jeweiligen Gebiet durchlässigen Material besteht. Polarisatoren werden nicht benötigt; die mit den angegebenen Phasenplatten ausgerüsteten Spektrographen sind für natürliches und beliebig zum Spalt polarisiertes Licht verwendbar.

Dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik der Universität dankt Verfasser für die Schaffung der Voraussetzungen auch dieser Arbeit.

Literatur.

[1] WOLTER, H.: Ann. Physik (6) **7**, 341 (1950). — [2] MOSER, H., u. W. SCHMIDT: Z. Physik **134**, 546 (1953). — [3] WOLTER, H.: Z. Naturforsch. **5a**, 280 (1950).

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Der Sehvorgang beim Dämmerungssehen unter Berücksichtigung der Quantennatur des Lichtes.

Von

H. GOBRECHT und H. OERTEL.

(Eingegangen am 16. Juni 1953.)

Es wird die statistische Schwankung des Lichtes unter Berücksichtigung der Absorption in heterogenen Medien berechnet. Eine Wahrscheinlichkeitsformel wird abgeleitet, die eine Erklärung dafür gibt, daß experimentelle Untersuchungen im einen Falle zwei, in anderen Fällen fünf Photonen als erforderlich zur Erzeugung einer minimalen Lichtempfindung ergaben. Die gleiche Formel erklärt die bei kleinen Sehwinkeln beobachtete Abhängigkeit der Mindestdauer eines Lichtblitzes von der Größe des Sehwinkels. Es wird die Mindestlichtenergie zur Erzeugung eines Dauerlichteindrucks berechnet. Diskussion der Messungen der Differentialschwelle ergibt, daß das Auge über die statistische Schwankung des Lichtes mittelt und wenig über diese hinausgehende Intensitätsdifferenzen als solche empfindet. Das unterschiedliche Verhalten des Lichtes verschiedener Wellenlänge wird rechnerisch erklärt.

Einleitung.

Untersuchungen über das vorliegende Problem sind bereits von verschiedener Seite, und besonders ausführlich von BAUMGARDT vorgenommen worden. Dabei hat sich gezeigt, daß die Beachtung der Quantennatur des Lichtes eine Reihe von Erscheinungen auf physikalischer Grundlage zu erklären gestattet, die man bisher auf den physiologischen Mechanismus zurückzuführen gezwungen war. In der vorliegenden Arbeit soll der Versuch unternommen werden, diese Untersuchungen weiterzuführen. Wir werden die im ersten Abschnitt kurz zusammengefaßten experimentellen Erfahrungstatsachen mit Hilfe statistischer Methoden rechnerisch erfassen und ihre nur scheinbaren Gegensätzlichkeiten in Übereinstimmung bringen.

1. Bekannte experimentelle Tatsachen.

(1.1). Die Retina enthält nach POLYAK [1] im peripheren Bereich außerhalb der Netzhautgrube große Ganglienzellen, deren Wirkungsbereich etwa einem Sehwinkel von einem Grad entspricht. Dieser Bereich umfaßt ungefähr 10000 Stäbchen, die zu je etwa 100 zu besonderen Einheiten zusammengefaßt sind. Der Wirkungsbereich einer solchen Ganglienzelle verhält sich wie eine quasi unabhängige Einheit.

(1.2). Bezeichnet man als Schwellenleuchtdichte diejenige, bei der ein Lichtblitz von einem Beobachter etwa jedes zweite Mal wahrgenommen wird, bei der also die Sehhäufigkeit — Verhältnis der Zahl gesehener Blitze zu ihrer Gesamtzahl — 50% beträgt, und untersucht man die Abhängigkeit der Sehhäufigkeit von der Leuchtdichte, wobei die Schwellenleuchtdichte gleich 1 zu setzen ist, dann erhält man nach BAUMGARDT

und anderen [2], [3], [4], [5] eine Kurve, die mit einer POISSONSchen Verteilungskurve für fünf Elemente ziemlich genau übereinstimmt. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß etwa fünf Photonen für das Zustandekommen einer beobachtbaren Erregung der Netzhaut erforderlich sind.

(1.3). Wenn die Absorption von n -Photonen innerhalb einer quasi unabhängigen Einheit [vgl. (1.1)] bei einer Schwellenleuchtdichte S des Objektes zur beobachtbaren Erregung führt, dann muß bei einer Vergrößerung der beleuchteten Fläche auf Z quasi unabhängige Einheiten die Schwellenleuchtdichte S_z

$$S_z = S : \sqrt[n]{Z}$$

werden. Alle Messungen zeigen eindeutig, daß $n = 2$ ist (PIPERsches Gesetz) [2], [6].

(1.4). Wenn bei einer Leuchtdichte L_t in der Zeit t durchschnittlich n -Photonen absorbiert werden, dann tritt dieses Ereignis auch bei einer Leuchtdichte L_T in der Zeit $T = k \cdot t$ ($k > 1$) ein, wenn die Beziehung

$$L_T = L_t \cdot \sqrt[n]{k} \quad (1.4')$$

besteht. Auch hierbei ergaben die Messungen eindeutig $n = 2$ (Zeitgesetz) [5], [7].

(1.5). Bei einer Vergrößerung des Schwinkels von wenigen Minuten auf etwa ein Grad ist bei extrafovealem (etwa 15°) Beobachten keine Erhöhung der Mindestleistung erforderlich, wenn sie statt in 0,1 sec in nur 0,004 sec zugeführt wird [3].

(1.6). Die vorstehenden Meßergebnisse (1.2) bis (1.5) beziehen sich auf eine Lichtwellenlänge von 507 m μ .

(1.7). Wenn die durch Photonen gereizte Netzhautfläche kleiner ist als eine quasi unabhängige Einheit — vgl. (1.1) und (1.3) — dann ist die Schwellenleuchtdichte der gereizten Netzhautfläche umgekehrt proportional (RICCOSches Gesetz) [8].

(1.8). Die Größe (Durchmesser) einer quasi unabhängigen Einheit ist abhängig von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes. Bei extremem Rotlicht beträgt ihr Durchmesser etwa 10 min, im Grünblauen etwa 1° und im Blauen etwa $1\frac{1}{2}^\circ$ [2], [3].

Zusammenfassend kann man sagen:

A. Wenn bei einer Beobachtung die gereizte Netzhautfläche kleiner ist als eine quasi unabhängige Einheit, treten wesentlich andere Erscheinungen auf als bei einer Beobachtung mit mehreren quasi unabhängigen Einheiten. Diese sind abhängig von der Wellenlänge des Lichtes; ihre Größe entspricht speziell im Bereich optimaler Empfindlichkeit des Auges dem Wirkungsbereich einer großen Ganglienzelle.

(B). Das Zustandekommen eines Leichtreizes erscheint einerseits abhängig von der Einwirkung von fünf Photonen (1.2), andererseits von zwei Photonen (1.3) und (1.4).

2. Der Einfluß der statistischen Schwankung des Lichtes.

Bei allen Lichterscheinungen handelt es sich um die Beobachtung von quantenhaften Vorgängen, bei denen Absorptionsvorgänge vollkommen zufällig bezüglich des einzelnen Lichtquanten verlaufen. Man muß daher die statistischen Methoden zu ihrer Berechnung anwenden. Wenn eine bestimmte Anzahl, z. B. N -Quanten, einem solchen Absorptionsprozeß unterworfen werden in der Weise, daß nach Beendigung des Prozesses durchschnittlich noch $\bar{n} = N \cdot p$ -Quanten übrigbleiben, dann wird diese Zahl zeitlich und räumlich schwanken, und die Größe dieser Schwankung ist gegeben durch die Formel

$$s = \sqrt{N \cdot p \cdot (1 - p)}$$

oder, wenn p sehr klein gegen 1 ist,

$$s = \sqrt{N \cdot p}. \quad (2.1)$$

Bei allen Sehvorgängen werden die Photonen mehreren solchen Absorptionsphasen nacheinander unterworfen. Es tritt Absorption in dem Raum zwischen beobachtetem Objekt und Auge, beim Durchtritt der Photonen durch die Hornhaut des Auges, durch die vordere Augenkammer, die Kristalllinse und schließlich beim Durchtritt durch den Glaskörper ein. Alle diese Absorptionsphasen sind, da sie ja durch heterogene Medien bestimmt werden, offenbar unabhängig voneinander, und es entsteht die Frage, ob diese etwa auch im statistischen Sinne als voneinander unabhängige Ereignisse zu betrachten sind, so daß jede von ihnen für sich einen gesonderten Schwankungsbeitrag zur Endschwankung additiv beisteuert. E. STUMPF und H. MORGAN [9], sowie M. C. TEVES und T. TOLL [10] vertreten die letztere Ansicht und kommen zu folgender Formel für die Schwankung des Photonenstromes auf der Netzhaut:

$$S = \sqrt{g_1 s_1^2 + g_2 s_2^2 + \dots + g_{n-1} s_{n-1}^2 + s_n^2}.$$

Dabei sind die s die Schwankungswerte der einzelnen Phasen im Gesamtprozeß und die g sind Verstärkungszahlen, definiert durch das Verhältnis der mittleren Quantenzahl auf der Netzhaut zur mittleren Quantenzahl der jeweiligen Phase. Wir können uns dieser Ansicht nicht anschließen. Wäre diese Auffassung richtig, dann müßte z. B. bei einer Beobachtung durch ein homogenes Absorptionsfilter ein genaueres Ergebnis zu erwarten sein als bei einer Beobachtung durch mehrere hintereinandergeschaltete Filter, deren Schwächung zusammen ebenso groß ist wie die des homogenen Filters.

Es handelt sich vielmehr hierbei um einen Kettenprozeß — MARKOFFSche Kette [12] —, bei welchem die einzelnen Phasen von dem Ergebnis der vorhergehenden abhängig sind. Um eine mathematische Formulierung für die Endschwankung um den Mittelwert zu bekommen, nehmen wir an, daß ursprünglich N -Photonen in die erste Phase des Prozesses eintreten. n_1 -Photonen sollen die erste Phase passieren, $N - n_1$ -Photonen sollen absorbiert werden. Der Absorptionsvorgang ist vollkommen willkürlich, es ist also völlig unbestimmt, welches der N -Photonen passiert und welches absorbiert wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes Photon, sagen wir das mit dem Merkmal $\#$, passiert, ist nach den elementaren Regeln der Statistik gleich dem Verhältnis n_1/N . Durch die zweite Phase passieren n_2 -Photonen in die dritte, während $n_1 - n_2$ -Photonen absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes der n_1 -Photonen, durch die zweite Phase zu passieren, ist dann wiederum durch das Verhältnis n_2/n_1 gegeben, und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß gerade das Photon $\#$ wiederum passiert, ist das Produkt aus den Einzelwahrscheinlichkeiten, also gleich $n_1 \cdot n_2 / N \cdot n_1$, also gleich n_2/N . Soll schließlich das Photon $\#$ auch die k -te Phase noch passieren, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür durch das einfache Verhältnis n_k/N gegeben. Dieses Verhältnis bezeichnen wir mit p , und es soll $1 - p = q$ gesetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Photon $\#$ durch alle Phasen passiert, ist also p . Wenn jetzt n -Photonen durch alle Phasen passieren sollen, dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür wieder das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, also p^n . Die übrigen $N - n$ -Photonen sollen in den vorhergehenden Phasen absorbiert worden sein. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ergibt sich in der gleichen Weise zu q^{N-n} , und der Fall, n -Photonen passiert und gleichzeitig $N - n$ -Photonen absorbiert, hat die Wahrscheinlichkeit $p^n \cdot q^{N-n}$.

Nun kommt es aber für die Wirkung der Photonen gar nicht darauf an, daß gerade die n -Photonen mit den Merkmalen $\#$, Φ usw. passieren. Es können das ebenso gut andere, oder auch ein Teil derselben und ein Teil der anderen tun. Die Wahrscheinlichkeit für das Passieren beliebiger n von den N -Photonen ist um soviel größer, als man N -Photonen zur n -ten Klasse kombinieren kann und wir erhalten somit schließlich als Wahrscheinlichkeit für die Anordnung: n -Photonen passiert durch alle k -Phasen und $N - n$ -Photonen absorbiert in einer der k -Phasen den Ausdruck

$$W(n) = \binom{N}{n} \cdot p^n \cdot q^{N-n}. \quad (2.2)$$

Dieser Wahrscheinlichkeit entspricht aber eine normale GAUSSSche Verteilung mit einer Schwankung, wie wir sie bereits in (2.1) angegeben haben. Es ist dabei auch gleichgültig, ob es sich in jeder Phase des

Prozesses um eine Absorption oder Verstärkung handelt, solange nur der Vorgang selbst zufallsbedingt abläuft.

Diese Feststellung war erforderlich, um sicherzustellen, daß wir bei der Betrachtung der Vorgänge auf der Netzhaut normale statistische Verhältnisse antreffen, die mit statistischen Methoden der Berechnung zugänglich gemacht werden können.

3. Photonen als Quelle der Schempfindung.

Die experimentellen Ergebnisse des ersten Abschnittes zeigten, daß es auf der Netzhaut Bereiche gibt, die sich wie quasi unabhängige Einheiten gegenüber einer Lichteinwirkung verhalten. Wir wollen sie Aktionsbereiche nennen. Von ihnen können wir aussagen, daß ihre Größe offenbar in einer gewissen Abhängigkeit steht von der Dauer der Einwirkung einer Mindestlichtenergie (1.5), und einen bestimmten von Zeit und Wellenlänge des Lichtes abhängigen Betrag nicht überschreitet.

Das Zustandekommen eines Lichtreizes scheint nach (1.2) abhängig zu sein von der Einwirkung von fünf Photonen, nach (1.3) und (1.4) genügen jedoch zwei Photonen. Es gilt, diesen Widerspruch physikalisch zu erklären.

Aus dem Vorgesagten erhellt, daß eine statistische Abhängigkeit zwischen Zeit, Fläche und Photonenzahl bestehen muß. Offenbar müssen eine bestimmte Zahl — nach (1.3) und (1.4) zwei — Photonen innerhalb einer bestimmten Zeit t , die wir Treffzeit nennen wollen, und innerhalb einer bestimmten kleinen Fläche der Netzhaut zusammentreffen. Diese kleine Fläche nennen wir Aktionszelle — nicht etwa zu verwechseln mit einer biologischen Zelle — und von ihr wissen wir nur, daß sie kleiner als ein Aktionsbereich sein muß, daß also ein Aktionsbereich aus mehreren Aktionszellen besteht. Die mathematische Formulierung unseres Problems lautet dann folgendermaßen:

Ein Photon habe die Aktionszelle x getroffen. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die gleiche Aktionszelle innerhalb der Zeit t von einem zweiten Photon getroffen wird und wie viele Photonen sind durchschnittlich erforderlich, damit die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen dieses Ereignisses den Wert 0,5 (Schwellenleuchtdichte) annimmt?

Die Photonenmenge enthalte n -Photonen. Die Wahrscheinlichkeit, daß 1 von diesen eine beliebige Aktionszelle trifft, ist

$$W(1) = n.$$

Es sei z die Anzahl der Aktionszellen des Aktionsbereiches, auf den die Photonenmenge eingestrahlt wird. Dann ist die Wahrscheinlichkeit

dafür, daß ein bestimmtes zweites Photon dieser Menge (z.B. das Photon Φ) die gleiche, durch das Auftreffen des ersten Photons „bestimmte“ Aktionszelle trifft:

$$W(2) = 1/z;$$

da aber außer diesem Photon Φ noch weitere $n-2$ -Photonen unserer Menge die gleiche Möglichkeit haben, erhöht sich bei beliebigem zweiten Photon die Wahrscheinlichkeit auf

$$W'(2) = (n-1)/z.$$

Die Wahrscheinlichkeit für ein Dublett — das Zusammentreffen zweier Photonen in der Aktionszelle x — ist das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten $W(1)$ und $W'(2)$, also unter Berücksichtigung dessen, daß die resp. Kombinationen 1,2 gleichwertig 2,1 sind und daher nur einmal gezählt werden:

$$W(1+2) = \binom{n}{2}/z.$$

Hierbei wurde noch nicht berücksichtigt, daß auch die Zeitbedingung besteht, daß das Dublett innerhalb der Treffzeit t zusammentreffen muß. Verteilt sich die Menge der n -Photonen über die Einstrahlzeit T , während das Dublett entsprechend unserer Annahme in der Treffzeit t zusammentreten muß, um eine Lichtempfindung zu verursachen, dann muß der obige Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit $W(1+2)$ noch durch das Verhältnis $b = T/t$ dividiert werden, und wir erhalten schließlich

$$W_s = 0,5 = \binom{n}{2}/z \cdot b. \quad (3.1)$$

Der Index s deutet hierbei an, daß die Formel (3.1) die Wahrscheinlichkeit für die Schwellenleuchtdichte angibt [vgl. (1.2)].

Nun sind uns in (3.1) sämtliche Größen unbekannt und wir müssen aus den experimentellen Ergebnissen plausible Annahmen für sie herzuleiten versuchen. Zunächst wollen wir z bestimmen. Aus (1.5) können wir entnehmen, daß bei einer Einstrahlzeit der Ph.-Menge $T = 0,1$ sec der Aktionsbereich sicher ein Minimum ist, also auch z , die Anzahl der von ihm umfaßten Aktionszellen. Wie klein kann z werden?

Aus der Nervenphysiologie ist bekannt, daß unterschwellige Reize (z.B. von einem Photon) in den Aufnahmezellen Potentiale erzeugen, die sich mit logarithmischer Dämpfung ausbreiten. Solche lokalen Potentiale summieren sich und erzeugen ein Aktionspotential, das eine Empfindung auslöst. Dabei muß natürlich am Treffpunkt des zweiten Reizes das vom ersten herrührende, durch die Entfernung gedämpfte Potential noch hinreichend groß sein. Dementsprechend definieren wir als Aktionszelle eine gerade so große kreisförmige Netzhautfläche, daß eine Empfindung durch ein Photonendublett eben noch ausgelöst wird, wenn

beide Photonen diametral auf den Umfang treffen. Der kleinste Aktionsbereich muß also vier Aktionszellen enthalten, da dann ein erstes, den *Mittelpunkt* des Aktionsbereiches bestimmendes Photon mit jedem zweiten, in beliebiger Richtung in den so definierten Aktionsbereich treffenden Photon zu einem Dublett zusammentreten kann.

Zur Bestimmung der Treffzeit t erinnern wir uns, daß ein Licht-eindruck nicht abrupt verschwindet, sondern eine gewisse Zeit anhält. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß wir Lichtblitze, wenn sie nur in hinreichend kurzer Zeit aufeinander folgen, als kontinuierlich empfinden. Die Verschmelzungsfrequenz beträgt im Mittel 20 Hz. Die Ursache dieser Erscheinung ist, daß ein durch einen Reiz hervorgerufenes Potential zeitlich logarithmisch abklingt.

Für uns besagt dieser Tatbestand, daß nach längstens 0,05 sec ein Aktionspotential so weit abgeklungen ist, daß das Auftreffen eines weiteren Photons kein neues Aktionspotential zu erzeugen vermag. Daraus kann man schließen, daß die Treffzeit $t \sim 0,025$ sec betragen muß. Nehmen wir an, ein Photon habe eine Aktionszelle getroffen. Nach $t = 0,025$ sec treffe ein zweites die gleiche Aktionszelle, in der das vom ersten Photon herrührende Potential gerade noch hoch genug ist, um mit dem zweiten ein Aktionspotential zu ergeben. Dieses klingt ab und reicht nach wiederum 0,025 sec gerade noch aus, um mit einem dritten Photon abermals ein Aktionspotential zu erzeugen usf., wodurch dann ein Dauerlichteindruck zu beobachten wäre. Es muß dann tatsächlich die von uns gesuchte Treffzeit $t = 0,025$ sec sein¹.

Die Einstrahlzeit der Photonenmenge für den kleinstmöglichen Aktionsbereich betrug $T = 0,1$. Damit wird $b = T/t = 4$. Weiter war für diesen Aktionsbereich ebenfalls $z = 4$. Setzen wir diese Werte in (3.1) ein, dann erhalten wir

$$W_s = 0,5 = \binom{n}{2} / 4 \cdot 4$$

$$n(n-1) = 16$$

$$n \sim 4,5.$$

Wir erhalten also das Ergebnis, daß zur Erzielung einer Lichtempfindung im Durchschnitt fünf Photonen erforderlich sind. Aus (3.1) können wir nun (1.5) leicht erklären. Vergrößern wir nämlich den Aktionsbereich, d.h. z , unter gleichzeitiger Verkleinerung der Einstrahlzeit und damit des Verhältnisses $b = T/t$, dann bleibt sowohl die Wahrscheinlichkeit W_s als auch die Anzahl n der Ph.-Menge unverändert. Für $T = 0,004$

¹ Da das Aktionspotential höher ist als das von einem einzelnen Photon erzeugte Potential, muß man eigentlich die Treffzeit t entsprechend kleiner annehmen. Vgl. die Schlußbemerkung in Abschnitt 6.

erhalten wir $z = 100$. Ein Aktionsbereich umfaßt in diesem Fall 100 Aktionszellen und ist nach (1.5) so groß, daß seine Fläche etwa einem Sehwinkel von 1° entspricht, also nach (1.1) ungefähr gleich einer großen Ganglienzelle. Demzufolge umfaßt auch eine Aktionszelle ein Gebiet, in dem je 100 Stäbchen zu einer Einheit zusammengefaßt sind. Wir werden später sehen, daß dies nur bei einer Lichtwellenlänge von etwa $500 \text{ m}\mu$, bei welcher die Empfindlichkeit des Auges am größten ist, zutrifft.

Zusammenfassend können wir sagen:

C. Die Wahrscheinlichkeitsgleichung für die Leuchtwellendichte (3.1)

$$W_s = \binom{n}{2} / zb = \binom{n}{2} t / zT = 0,5$$

gestattet es, alle in (1.2) bis (1.5) enthaltenen experimentellen Beobachtungen einheitlich physikalisch zu erklären. Es sind für das Zustandekommen eines Lichteindrucks genau zwei Photonen erforderlich. Diese müssen jedoch innerhalb der Treffzeit $t = 0,025 \text{ sec}$ und innerhalb eines bestimmten kleinen Gebietes der Netzhaut zusammentreffen. Dieses kleine Gebiet, die Aktionszelle, stimmt bei der Lichtwellenlänge $507 \text{ m}\mu$ mit den innerhalb einer großen Ganglienzelle zu je 100 zusammengefaßten Stäbchenkomplexen überein. Damit unter den statistischen und physiologischen Gegebenheiten ein so gekennzeichnetes Photonendublett mit einer, der Schwellenleuchtdichte entsprechenden Wahrscheinlichkeit von 50% zusammentreffen kann, ist erforderlich, daß eine Photonenmenge von fünf Photonen innerhalb der Einstrahlzeit T und innerhalb eines mehrere, mindestens vier, Aktionszellen enthaltenden Bereiches, des Aktionsbereiches eingestrahlt wird, wobei die Bedingung besteht, daß bei einer Vergrößerung des Aktionsbereiches die Einstrahlzeiten umgekehrt proportional verringert werden, also $z \cdot T = \text{const}$ bleiben muß¹.

4. Dauerlichtempfindung.

Die Retina enthält nach (1.1) große Ganglienzellen, die jeweils etwa 10000 Stäbchen zu einer physiologischen Einheit zusammenfassen. Für alle diese Stäbchen steht nämlich, von der großen Ganglienzelle ausgehend, ein einziger Neurit zur Verfügung, um einen Empfindungsreiz an die Gehirnzentren weiterzuleiten. Das bedeutet, daß, ganz gleich, welches Stäbchen bzw. Stäbchenpaar dieses Bereiches gereizt wird, der Lichteindruck als vom selben Ort ausgehend empfunden wird. Damit bestimmen die großen Ganglienzellen das Auflösungsvermögen des Auges beim Dämmerungssehen; sie stellen, um einen einfachen Vergleich zu

¹ Die Formel (3.1) enthält also das Zeitgesetz, wenn $z = \text{const}$, das PIPERSche Gesetz, wenn $T = \text{const}$ und das RICCOSche Gesetz, wenn $z \cdot T = \text{const}$ gehalten wird.

gebrauchen, die „Korngröße des Netzhautfilmes“ dar. Weiterhin haben wir festgestellt, daß bei der Lichtwellenlänge größter Augenempfindlichkeit, nämlich beim Dämmerungssehen bei $507 \text{ m}\mu$, unsere Aktionsbereiche mit dem Bereich einer großen Ganglienzelle übereinstimmen. Es erscheint daher sinnvoll, bei unseren weiteren Überlegungen von einem Aktionsbereich dieser Größe, bei dem die Zahl der Aktionszellen $z=100$ beträgt, auszugehen.

Wir haben bereits im Abschnitt 3 erwähnt, daß dem Auge etwa alle $0,05 \text{ sec}$ ein Lichtblitz eingestrahlt werden muß, damit der Beobachter eine Dauerlichtempfindung wahrnimmt. Das bedeutet, daß alle $0,05 \text{ sec}$ ein Photonendublett zusammentreffen muß. Unsere statistische Bedingung hierfür ist, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Photonendublett in der halben Zeit ($0,025 \text{ sec}$) 50% betragen muß.

Unser Aktionsbereich soll 100 Aktionszellen umfassen. Es ist dann $z=100$ und die Einstrahlzeit $T=0,004 \text{ sec}$. Unsere Frage lautet jetzt: Wenn bei einer Menge von fünf Photonen in der Zeit $T=0,004 \text{ sec}$ mit 50% ein Dublett wahrscheinlich ist, wie groß muß dann eine Photonenmenge sein, so daß mit der gleichen Wahrscheinlichkeit im gleichen Aktionsbereich in der Zeit $T'=0,025 \text{ sec}$ ebenfalls ein Photonendublett zusammentrifft?

Die Antwort gibt uns das Zeitgesetz mit der Gl. (1.4') die wir in etwas abgeänderter Form hinschreiben:

$$\left. \begin{aligned} N &= n \cdot \sqrt{T'/T} = n \cdot \sqrt{0,025/0,004} = n \cdot \sqrt{6,25} \\ N &= 5 \cdot 2,5 \sim 12. \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

Hierin bedeutet n die Anzahl der Photonen der Menge, die in der Zeit T , und N die Zahl der Photonen, die in der Zeit T' eingestrahlt werden.

5. Differentialschwelle.

Man bezeichnet den geringsten Intensitätsunterschied, der gerade noch als Empfindungsdifferenz festgestellt werden kann, als Differentialschwelle. Zweifellos wird er von der Größe der Intensitäten abhängen und ROSE [11] fand, daß die Beziehung

$$I_1 - I_2 = k \cdot s_1 \quad (5.1)$$

für einen großen Intensitätsbereich gilt, wenn die Beobachtungszeit — „Nutzzeit“ — sich über etwa $0,25 \text{ sec}$ erstreckt. Bezieht man dabei die Intensitäten auf das Netzhautniveau, dann wird $k=5$ und s_1 bedeutet die statistische Schwankung der vom Objekt aus auf die Netzhaut treffenden Photonen [vgl. (2.1)].

Wir müssen zunächst feststellen, daß in (5.1) inkommensurable Größen, nämlich links Intensitäten mit rechts unbenannten Zahlen verglichen werden. Um die Dimensionen richtigzustellen, beziehen wir

die Intensitäten auf die Flächengröße des vom Objekt auf der Netzhaut entworfenen Bildes als Einheit und dividieren auch die rechte Seite durch diese Flächeneinheit F . Zahlenmäßig wird dadurch in (5.1) nichts geändert. Wir erhalten wegen $s_1/\sqrt{F} = \sqrt{I_1}$

$$I_1 - I_2 = k s_1/F = \sqrt{I_1} \cdot k/\sqrt{F}. \quad (5.2)$$

Nach BAUMGARDT (3) werden aber nur etwa 20% der auf die Netzhaut auftreffenden Photonen in den Stäbchen wirksam absorbiert. Da uns nur diese interessieren, dividieren wir (5.2) durch 5 und erhalten, wenn wir $I/5 = i$ setzen,

$$i_1 - i_2 = \sqrt{i_1} \cdot k/\sqrt{5F}. \quad (5.3)$$

Die Nutzzeit von 0,25 sec erscheint notwendig, damit die höheren Gehirnzentren mit einiger Sicherheit die Intensitätsdifferenz zu registrieren vermögen. Beziehen wir nämlich Gl. (5.3) auf die „Wirkzeit“ eines Reizes, nach welcher der Reiz wiederholt werden muß, um als Dauerreiz empfunden zu werden (vgl. Abschnitt 3), also auf 0,05 sec, dann erhalten wir unter Anwendung des Zeitgesetzes (4.4') bei $T/t = 0,25 \text{ sec}/0,05 \text{ sec} = 5$ für $i = n \cdot \sqrt{5}$; hieraus und wegen $k = 5$ ergibt sich aus (5.3)

$$n_1 - n_2 = 1,5 \cdot \sqrt{n_1/\sqrt{F}}. \quad (5.4)$$

Hierin bedeuten die n die Anzahl der Photonen, die vom Objekt bzw. einem gleich großen Stück der Umgebung herkommend, in der Wirkzeit die Stäbchen reizen. Zu beachten ist, daß die Größe \sqrt{F} auf der rechten Seite eine reine Dimensionsgröße mit dem Zahlenwert 1 ist und auch bei einem eventuellen Wechsel der Bezugsflächen für die Intensitäten stets gleich 1 bleibt.

Gl. (5.4) sagt aus, daß erstens das Auge über die statistisch bedingten Schwankungen einer Lichtintensität mittelt und zweitens einen nur wenig diese statistische Schwankung überschreitenden Intensitätsunterschied bereits als Empfindungsdifferenz registriert.

6. Aktionsbereich und Lichtwellenlänge.

Wir haben in Abschnitt 3 bereits erwähnt, daß jedes Photon, das ein Stäbchen trifft, ein unschwelliges Potential erzeugt, welches sich mit logarithmischer Dämpfung ausbreitet. Innerhalb einer, von der Höhe des am Treffort erzeugten Potentials abhängigen Umgebung vermag sich dieses gedämpfte Potential mit einem durch ein zweites Photon erzeugten Potential zu einem Aktionspotential zu summieren. Je höher das ursprüngliche Potential war, in desto größerer Entfernung wird das gedämpfte Potential noch hoch genug sein, um mit einem zweiten Photon ein Aktionspotential zu erzeugen.

Nun ist der Energiebetrag, den ein Photon mit sich führt, um so höher, je kleiner seine Wellenlänge ist. Demzufolge müssen auch die in Abschnitt 3 definierten Aktionszellen für verschiedene Lichtwellenlängen verschieden groß sein, und zwar werden sie bei Einstrahlung von rotem Licht kleiner sein, das bedeutet: weniger Stäbchen enthalten, als bei blauem Licht.

Wir bezeichnen das lokale Potential, das ein Photon der Frequenz ν beim Auftreffen erzeugt, mit P . Das gedämpfte Potential in der Entfernung r von dem Treffort sei P' , und $P + P'$ möge gerade noch gleich A , dem Aktionspotential sein. Mit d bezeichnen wir das logarithmische Dekrement, E die Energie des Quants.

Unseren obigen Überlegungen kann man dann folgende mathematische Formulierung geben:

$$\begin{aligned} P_1 + P'_1 &= P_2 + P'_2 = A \\ P'_1 &= P_1 e^{-r_1 d}; \quad P'_2 = P_2 e^{-r_2 d} \\ P_1(1 + e^{-r_1 d}) &= P_2(1 + e^{-r_2 d}) \\ \frac{P_1}{P_2} &= \frac{E_1}{E_2} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{1 + e^{-r_2 d}}{1 + e^{-r_1 d}}. \end{aligned}$$

Geht man zum lg über, entwickelt die rechte Seite und vernachlässigt die Glieder höherer Ordnung, so erhält man in erster Näherung

$$\lg \frac{\nu_1}{\nu_2} = d(r_2 - r_1) = \frac{d}{\sqrt{z_m}} (R_2 - R_1), \quad (6.1)$$

wobei z_m die Anzahl der Aktionszellen in einem größten Aktionsbereich und dementsprechend $R = r \cdot \sqrt{z_m}$ der Durchmesser eines solchen ist. Von BAUMGARDT [2] liegen Messungen vor, denen zufolge [vgl. (1.8)] die Durchmesser eines größten Aktionsbereiches im extremen Rot $10'$ und im Blau $1,5^\circ$ betragen. Setzt man in (6.1) $\frac{d}{\sqrt{z_m}} = 0,026$, dann erhält man für die Durchmesser R bei $650 \text{ m}\mu$ $10'$, bei $510 \text{ m}\mu$ $1^\circ 10'$ und bei $470 \text{ m}\mu$ $1,5^\circ$ in recht guter Übereinstimmung mit den Messungen.

In gleicher Weise wie die flächenhafte Ausbreitung des lokalen Reizpotentials klingt dieses auch zeitlich mit lg-Dämpfung ab. Die Berechnung der Frequenzabhängigkeit läßt sich wie oben durchführen und man erhält

$$\lg \frac{\nu_1}{\nu_2} = \partial(t_2 - t_1). \quad (6.2)$$

Hierin sind die t die Treffzeiten der Formel (3.1) für die verschiedenen Wellenlängen. Jedoch stößt die Berechnung des Dekrementes ∂ auf erhebliche formale Schwierigkeiten. Ein Weg zu seiner Bestimmung ist vielleicht durch die Verknüpfung mit den Aktionsströmen des Auges

gegeben, doch muß eine eingehende Untersuchung dieser Zusammenhänge ebenso einer späteren Arbeit überlassen bleiben wie die infolge dieser logarithmischen Abhängigkeiten bei Umrechnung von isenergetischer Einstrahlung auf gleich-wirksam-absorbierte Quantenzahlen sich ergebende Verschiebung der spektralen Helligkeitsverteilung des dunkeladaptierten Auges. Es läßt sich zeigen, daß dabei das Empfindungsmaximum um mindestens 20 m μ nach längeren Wellen verschoben wird.

Schlußbemerkung.

Wir konnten im vorangehenden zeigen, daß man mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsformel (3.1) die bisher bekannt gewordenen experimentellen Erfahrungen über das Dämmerungssehen physikalisch übereinstimmend zu klären vermag. Dies bezieht sich auch auf den Umstand, daß die maximale Größe der Aktionsbereiche in der Literatur sehr verschieden angegeben wird. Wir haben gesehen, daß diese Größe abhängig ist von der Wellenlänge. Sie ist weiterhin abhängig von der Einstrahlzeit T , kurz sie ist abhängig von den Versuchsbedingungen und nicht etwa eine Konstante. Da diese Abhängigkeit bisher noch nicht untersucht worden ist, wollen wir im Anschluß an diese Arbeit diese experimentellen Untersuchungen durchführen. Ebenso wollen wir die Treffzeit t und das zeitliche logarithmische Dämpfungsdekrement sowohl theoretisch wie experimentell zu ermitteln und die unterschiedliche spektrale Empfindlichkeit der hell- und dunkeladaptierten Stäbchen rechnerisch zu erfassen versuchen.

Literatur.

- [1] POLYAK, S.: The retina. The Univ. Chicago Press 1941. — [2] BAUMGARDT, E.: Rev. Opt. **28**, 453, 661 (1949). — [3] BAUMGARDT, E.: Naturwiss. **39**, 388 (1952). — [4] HECHT, S., S. SCHLAER and M. PIRENNE: J. Gen. Physiol. **25**, 819 (1942). — [5] VELDEN, A. VAN DER: Physica, Haag **11**, 179 (1944). — [6] VELDEN, A. VAN DER, and M. BOUMAN: J. Opt. Soc. Amer. **37**, 908 (1947). — [7] LEVY, P.: C. R. Acad. Sci., Paris **208**, 147 (1939). — [8] RICCO: Ann. Off. Ital. **6** (1876). — [9] STURM, R. E., and R. H. MORGAN: Amer. J. Roentgenol. **62**, 617 (1949). — [10] TEVES, M. C., u. T. TOLL: Phil. techn. Rdsch. **14**, 44 (1952). — [11] ROSE, A.: J. Opt. Soc. Amer. **38**, 196 (1948). — [12] GEBELEIN, H.: Zahl und Wirklichkeit, S. 331. Heidelberg 1949.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Über die Lumineszenz der Thallium(I)- und Blei(II)halogenide bei tiefen Temperaturen.

Von

H. GOBRECHT und F. BECKER.

(Eingegangen am 21. Juni 1953.)

Es wurde gefunden, daß alle Thallium(I)- und Blei(II)halogenide mit Ausnahme der Fluoride durch Aufnahme geringer Spuren von Wasser fluoreszenzfähig bei -180°C werden. Die Tl(I)halogenide werden außerdem durch Zerreiben der Kristalle fluoreszenzfähig bei -180°C .

Es ist bekannt, daß TlCl und PbCl_2 im festen Zustand unter Anregung durch längerwelliges Ultraviolett bei tiefen Temperaturen fluoreszieren. Über die Fluoreszenz der übrigen Thallium(I)- und Blei(II)halogenide weiß man nichts, lediglich über PbBr_2 und PbJ_2 sind in der Literatur einige unklare Angaben zu finden. Über die Entstehung der Fluoreszenzfähigkeit ist in keinem Falle etwas bekannt^{1,2,3}.

Im folgenden wird mitgeteilt, daß man auf bisher ungewohnte Weise sämtliche Thallium(I)- und Blei(II)halogenide bei tiefer Temperatur fluoreszenzfähig erhalten kann; eine Ausnahme machen die Fluoride, die ja auch in anderen Eigenschaften von den übrigen Halogeniden abweichen. Für die Entstehung der Fluoreszenzfähigkeit der Thallium(I)- und Blei(II)halogenide bei tiefer Temperatur ist nur wesentlich, daß die Salze (unabhängig von ihrem Reinheitsgrad) mit Wasser in Berührung kommen. An Stelle des sonst vielfach für die Lumineszenz notwendigen Aktivators scheint das Wasser getreten zu sein. Es muß aber betont werden, daß bekanntlich die Tl(I)- und Pb(II)halogenide kein Kristallwasser enthalten. Werden die fluoreszenzfähigen Präparate längere Zeit auf Temperaturen nahe an ihren Siedepunkten gehalten, oder werden sie destilliert, d.h. werden sie Behandlungen unterworfen, bei denen sie den Wassergehalt verlieren, so ist die Fluoreszenzfähigkeit danach weitgehend eingeschränkt bzw. vollständig verschwunden. Berührung mit Wasser ruft sie wieder hervor. Die aufgenommene Wassermenge ist nicht wägbar.

Bei den Thallium(I)halogeniden kann man außerdem auf andere Art eine Fluoreszenzfähigkeit erhalten, nämlich durch Zerreiben oder durch schnelle Abkühlung einer Schmelze. Dies bedeutet eine Behandlung, nach der offensichtlich schlecht ausgebildete Kristalle vorhanden sind.

¹ WIEDEMANN, E., u. G. C. SCHMIDT: Wied. Ann. **56**, 201 (1895).

² ROBL, R.: Z. angew. Chem. **39**, 608 (1926).

³ RANDALL, J. T.: Trans. Faraday Soc. **35**, 1 (1939).

Durch Tempern verschwindet diese Fluoreszenzfähigkeit, abermaliges Zerreiben ruft sie wieder hervor. Im einzelnen wurde beobachtet:

I. Thallium(I)halogenide.

Thallium(I)chlorid, gefällt aus wäßriger Lösung von Tl_2SO_4 oder TlNO_3 durch HCl oder lösliche Chloride, zeigt ohne weitere Nachbehandlung starke blaue Fluoreszenz bei -180°C unter Anregung durch 366 m μ , 254 m μ und Röntgenstrahlung. TlCl des Handels zeigte mit einigen Ausnahmen die gleiche Fluoreszenz. Diese Ausnahmen fluoreszierten gar nicht oder nur stellenweise. Nach Lösen in bidestilliertem Wasser und Auskristallisieren zeigten sie die blaue Fluoreszenz homogen.

Durch Schmelzen fluoreszenzfähigen Thallium(I)chlorids (Fp. 427°C) läßt sich die Fluoreszenzfähigkeit nicht beseitigen. Hält man jedoch eine Schmelze etwa 20 min auf einer Temperatur etwas unterhalb des Siedepunktes (Sp. 807°C), so fluoreszieren die daraus gewonnenen Kristalle nicht mehr unter den angegebenen Bedingungen. Setzt man sie der Einwirkung von Wasserdampf aus, so werden sie zunächst äußerlich, bei längerer Dauer ins Kristallinnere fortschreitend, bei -180°C fluoreszenzfähig. Man kann die Kristalle auch ins Wasser legen, wodurch die gleiche Wirkung erzielt wird. Die Fluoreszenzfähigkeit wird außerordentlich viel schneller hervorgerufen, als die Lösung der Kristalle vor sich geht. Auch destilliertes TlCl fluoresziert nicht mehr unter den angegebenen Bedingungen. Es genügt jedoch, das destillierte Präparat 1 min lang Wasserdampf auszusetzen, um Fluoreszenzfähigkeit zu bewirken. Das gleiche leistet im Laufe einiger Stunden die Luftfeuchtigkeit. Im Trockenschrank aufbewahrtes, nichtfluoreszierendes TlCl wird auch nach Monaten nicht fluoreszenzfähig.

Thallium(I)bromid, hergestellt aus wäßriger Lösung von TlCl durch Fällung z.B. mit HBr oder KBr , fluoresziert bei -180°C grün. Diese Fluoreszenzfähigkeit läßt sich durch die gleichen Verfahren, wie sie beim TlCl angegeben sind, beseitigen und wieder hervorrufen, wenn auch die Einwirkung des Wassers unter gleichen Bedingungen nur etwa halb so schnell vor sich geht wie beim TlCl .

Thallium(I)jodid, hergestellt aus wäßriger Lösung von TlCl durch Fällung z.B. mit HJ oder NaJ , fluoresziert bei -180°C gelb. Beim TlJ lassen sich die angegebenen Verfahren zur Beseitigung der Fluoreszenzfähigkeit nicht anwenden, da TlJ bei 175°C seine Kristallstruktur von O_h^1 in D_{2h}^{17} umwandelt. Die einmal bei höherer Temperatur angenommene Struktur, die auch bezüglich der Fluoreszenzfähigkeit andere Eigenschaften zu haben scheint, wandelt sich erst im Laufe von Monaten in die bei tieferen Temperaturen beständige um. Hier ist es wichtig, zu erwähnen, daß die Entstehung der Fluoreszenzfähigkeit durch Berührung mit Wasser noch langsamer als beim TlBr vor sich geht. Man kann

nämlich nichtfluoreszierendes TlJ folgendermaßen erhalten: Mit nicht fluoreszenzfähigem TlCl in genügend feinkristalliner Form, wie es z.B. durch Destillation erhalten wird oder uns in den nichtfluoreszierenden Handelspräparaten vorlag, wird durch Zugabe von Jodionen, z.B. NaJ in wäßriger Lösung, die Reaktion ausgeführt, ohne daß sich das TlCl vorher in Wasser gelöst hatte, und sofort abfiltriert und getrocknet. So läßt sich wenigstens nur stellenweise fluoreszierendes TlJ erhalten, welches danach ausgiebig mit Wasser in Berührung gebracht, homogen in der angegebenen Weise fluoreszenzfähig wird.

Außer dieser nach Berührung mit Wasser auftretenden Fluoreszenzfähigkeit der Thallium(I)halogenide kann man *Fluoreszenzfähigkeit durch Zerreiben der Thallium(I)halogenidkristalle* erreichen. Danach fluoresziert bei -180°C : TlCl rötlich, TlBr orange und TlJ blau. Beim TlCl und TlBr tritt diese Fluoreszenzfähigkeit unabhängig davon auf, ob vorher die nach Berührung mit Wasser entstandene blaue bzw. grüne Fluoreszenz vorhanden war oder nicht. Das heißt blau bzw. grün fluoreszierendes TlCl und TlBr ändert durch Zerreiben seine Fluoreszenzfarbe, so daß die Fluoreszenzfarbe entsteht, welche durch Zerreiben auch des ursprünglich nicht fluoreszenzfähigen TlCl bzw. TlBr bewirkt wird. Diese durch Zerreiben entstandene Fluoreszenzfähigkeit läßt sich durch Tempern (etwa 30 min) etwa 50°C unterhalb des Schmelzpunktes beseitigen. Danach ist die Substanz bezüglich ihrer Fluoreszenzeigenschaften wieder in dem gleichen Zustand wie vor dem Zerreiben. Also ist je nach Ausgangssubstanz (fluoreszenzfähig oder nicht) entweder die blaue bzw. grüne Fluoreszenz wieder vorhanden oder das Präparat ist nicht fluoreszenzfähig. Man kann diese Behandlung beliebig oft wiederholen. Die gleiche Fluoreszenz wie die durch Zerreiben bewirkte tritt an TlCl - und TlBr -Kristallen auf, die aus einer schnell abgekühlten Schmelze gewonnen werden. TlJ verhält sich etwas anders. Die blaue Fluoreszenz des zerriebenen TlJ tritt nur an ursprünglich nicht fluoreszierendem TlJ auf. Nach Berührung mit Wasser gelb fluoreszierendes TlJ fluoresziert auch nach Zerreiben weiter gelb. Die Beseitigung der Fluoreszenzfähigkeit des zerriebenen TlJ durch Tempern ist wegen des Umwandlungspunktes bei 175°C nicht sinnvoll.

Wird TlBr und TlJ aus einer Lösung von TlNO_3 oder Ti_2SO_4 gefällt, so beobachtet man eine Verschiebung des langwelligen Ausläufers der Absorptionskante nach längeren Wellen, die Präparate sind intensiver gefärbt als aus TlCl gewonnenes TlBr und TlJ . Mit anderen Worten: TlBr , gefällt aus TlCl -Lösung, hat eine weißliche Eigenfarbe. Wird jedoch TlBr aus TlNO_3 oder Ti_2SO_4 -Lösung gefällt, ist es grünlich gefärbt. TlJ hat im ersten Fall eine hellgelbe Eigenfarbe, im zweiten ist es tiefgelb gefärbt. Fluoreszenzfähigkeit ist nicht vorhanden. Lösen in Wasser und Auskristallisieren oder Tempern dieser Präparate ändert daran

nichts. Die im vorstehenden Absatz mitgeteilten Tatsachen dürften der Grund dafür sein, daß beim TlBr und TlJ bisher keine Fluoreszenz beobachtet worden ist.

Tabelle 1. *Fluoreszenz der Thallium(I)halogenide bei -180°C .
(Anregung durch 366 $\text{m}\mu$, 254 $\text{m}\mu$ oder Röntgenstrahlung.)*

	Farbe	Spektralbereich
Nach Berührung mit Wasser: TlCl	blau	425—630 $\text{m}\mu$
TlBr	grün	460—620 $\text{m}\mu$
TlJ	gelb	500—650 $\text{m}\mu$
Zerrieben: TlCl	rötlich	500—650 $\text{m}\mu$
TlBr	orange	500—650 $\text{m}\mu$
TlJ	tiefblau	450—600 $\text{m}\mu$

Die nach Berührung mit Wasser fluoreszenzfähigen Thallium(I)-halogenide können nach unseren Untersuchungen nur wesentlich weniger als 1 Mol-% Wasser enthalten.

II. Blei(II)halogenide.

Die Fluoreszenzeigenschaften der Blei(II)halogenide, gewonnen durch Fällung aus Bleiacetatlösung, sind in Tabelle 2 angegeben.

Nach Absorptionsmessungen an Thallium(I)- und Blei(II)halogeniden von FESEFELDT¹ liegen beim PbCl_2 und PbBr_2 die Anregungen mit 366 $\text{m}\mu$ bzw. 254 $\text{m}\mu$ in Bereichen verschiedener Absorptionsbanden.

Tabelle 2. *Fluoreszenz der Blei(II)halogenide bei -180°C .*

	Anregung	Fluoreszenz	
		Farbe	Spektralbereich
PbCl_2	366 $\text{m}\mu$	weiß	450—650 $\text{m}\mu$
	254 $\text{m}\mu$	tiefblau	450—600 $\text{m}\mu$
	Röntgen	hellblau	450—600 $\text{m}\mu$
PbBr_2	366 $\text{m}\mu$	gelb	450—650 $\text{m}\mu$
	254 $\text{m}\mu$	grün	450—620 $\text{m}\mu$
	Röntgen	grün	450—620 $\text{m}\mu$
PbJ_2	366 $\text{m}\mu$	gelb	475—650 $\text{m}\mu$
	254 $\text{m}\mu$	gelb	475—650 $\text{m}\mu$
	Röntgen	gelb	475—650 $\text{m}\mu$

Die Herstellung des PbBr_2 aus PbCl_2 gelingt nicht genügend sauber, da die beiden Verbindungen sich in ihrer Löslichkeit nur sehr wenig unterscheiden. PbJ_2 läßt sich jedoch aus PbCl_2 mit den in Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften herstellen.

¹ FESEFELDT, H.: Z. Physik **64**, 741 (1930).

Wasser scheint für die Entstehung der Fluoreszenzfähigkeit der Blei(II)halogenide eine ähnliche Rolle wie bei den Thallium(I)halogeniden zu spielen. Durch Erhitzen bis zum Sieden oder durch Destillation lassen sich die Fluoreszenzeigenschaften der Blei(II)halogenide jedoch nicht völlig beseitigen. Es ist nach dieser Behandlung eine Abnahme der Fluoreszenzintensität im kürzerwelligen Bereich der Emission festzustellen. Läßt man solche Präparate aus wäßriger Lösung auskristallisieren, findet man danach die Veränderung aufgehoben.

Durch Zerreiben lassen sich die Fluoreszenzeigenschaften der Blei(II)halogenide nicht ändern.

Fällt man die Blei(II)halogenide aus einer $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, so beobachtet man an ihnen völlig analoge Erscheinungen zu denen an Thallium(I)halogeniden, gefällt aus TlNO_3 bzw. Tl_2SO_4 -Lösungen.

Wir möchten in Dankbarkeit darauf hinweisen, daß die Arbeit teilweise mit ERP-Geldern durchgeführt wurde, die durch Vermittlung des Herrn Bundesministers für den Marshall-Plan über den Herrn Senator für Kreditwesen, Berlin, zur Verfügung gestellt worden sind.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Gibt es angeregte Zustände bei Elementarteilchen? (Bilokale Quantentheorie des Elektrons *.)

Von

ERICH BAGGE.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 25. April 1953.)

Es wird der Versuch unternommen, die innere Wechselwirkung in Elementarteilchen mit Hilfe von bilokalen Wellenfunktionen unter Beibehaltung der bisherigen statistischen Interpretation der quantenmechanischen Wellenfunktionen zu beschreiben. Die Durchführung der bilokalen Theorie am Beispiel des Elektrons führt auf ein Eigenwertproblem für die möglichen stationären Zustände dieses Teilchens, die verschiedene Eigendrehimpulse besitzen können. Es ergibt sich dabei, daß auch für elektromagnetische Wechselwirkungen COULOMB-DARWINScher Art (mit ihrem bei kleinen Abständen divergierenden Verhalten) die Energiebeträge für die inneren Wechselwirkungen endliche Werte annehmen. Die Theorie macht weiterhin die Aussage, daß es einen durch ihre Struktur völlig festgelegten Ruhmassenanteil des Elektrons gibt, der elektromagnetisch nicht erklärbar ist. Dieser als Grundmasse bezeichnete Massenanteil wird bestimmt und dazu benutzt, die Energiewerte der höheren angeregten Zustände des Elektrons zu berechnen.

Bei der theoretischen Behandlung von Stoßvorgängen zwischen Elementarteilchen wird es bisher als selbstverständlich angesehen, daß sich zwar deren *Spinrichtungen*, nicht aber die Beträge ihrer Eigendrehimpulse bezüglich ihrer Massenmittelpunkte ändern können. Diese Annahme dürfte bei Stoßprozessen niederer Energie auch richtig sein. Bei Wechselwirkungsvorgängen mit großer Energieumsetzung zwischen Partikeln endlicher Ausdehnung ist hingegen die Frage berechtigt, ob nicht auch die *Absolutbeträge der Teilchenspins* zumindest *vorübergehend andere Werte* annehmen können, als sie diesen normalerweise zugeordnet werden.

Einfache Abschätzungen an Modellvorgängen mit Teilchen nicht punktförmigen Charakters zeigen jedenfalls, daß Drehimpulsübertragungen auftreten müssen, die den Betrag \hbar und mehr erreichen. Wenn etwa ein energiereiches Elektron, dessen Wellenfunktion durch ein mit fast Lichtgeschwindigkeit fliegendes *Wellenpaket* der räumlichen Ausdehnung l^3 , im Abstand b an einem Atomkern der Ladung Ze vorbeifliegt, so wirken im COULOMB-Feld des Kernes auf die einzelnen Ladungselemente verschieden starke Kräfte. Das *Zeitintegral der dabei erzeugten*

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik in Berlin am 19. März 1953. Siehe auch Physik. Verh. 4, 24 (1953).

Drehmomente um das Partikelzentrum bis zum Augenblick des Vorüber-
ganges beim Minimalabstand ergibt *einen von Null verschiedenen Dreh-*
impuls vom Betrage:

$$\Delta I \cong \frac{Ze^2}{\hbar v} \left(\frac{l}{b} \right)^2 \hbar; \quad (l \geq b). \quad (1)$$

Für kleine Kernladungen Z bleibt dieser Ausdruck stets kleiner als Eins, aber schon beim Stoß von Elektronen auf Bleikerne ($Z=82$) erhält man für $v \sim c$ *Drehimpulsübertragungen der Größenordnung Eins*. Wenn aber bei Vorgängen dieser Art statt der langsam variierenden COULOMB-Kräfte die Kernkräfte mit ihren großen örtlichen Gradienten ins Spiel kommen, muß damit gerechnet werden, daß auch höhere Spinänderungen erzeugt werden. Dies gilt vor allem beim Stoß von Nukleonen auf Nukleonen.

Bemerkenswerterweise scheint es auch kaum zu gelingen, die Wechselwirkungsvorgänge zwischen diesen Teilchen im Gesamtbereich der interessierenden Energien durch einen einzigen, einheitlichen Potentialansatz richtig zu beschreiben. Von BREIT¹ wurde deshalb schon die Möglichkeit diskutiert, daß neue, *zusätzliche* „*Freiheitsgrade*“ bei der Wechselwirkung von Elementarteilchen mit in Betracht gezogen werden müßten. Im Sinne der folgenden Betrachtungen wäre es naheliegend, diese „*Freiheitsgrade*“ *angeregten Zuständen* dieser Partikel zuzuschreiben.

Soweit uns bekannt ist, gibt es bisher keine Theorie, die solche Spinübergänge an gleichen Elementarteilchen zu beschreiben gestattet. Ein DIRACsches Elektron besitzt vor und nach einem Stoßprozeß stets den Spin Einhalb. Nach den Untersuchungen von FIERZ², DE BROGLIE³, BOPP und BAUER⁴ und anderen kennen wir zwar Wege zur Aufstellung von Wellengleichungen für Teilchen höheren Spins, aber in allen diesen Fällen gehört zu jedem Typus von Gleichungen auch eine Partikelart von bestimmtem Spin.

Übergänge zwischen Zuständen verschiedenen Eigendrehimpulses für *dasselbe* Teilchen haben in diesen Theorien keinen Platz.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es einen Weg gibt, eine Theorie so zu formulieren, daß sie die Möglichkeit *verschiedener Spinzustände für dieselbe Partikel* zuläßt, zwischen denen Übergänge vorkommen können. Natürlich ist zu verlangen, daß diese im Bereiche derjenigen Prozesse, bei denen keine Spinänderungen eintreten, in die bisherige Quantenmechanik übergeht.

Bei zusammengesetzten Gebilden, wie etwa den Elektronenhüllen der Atome oder den Atomkernen sind Vorgänge dieser Art ja hinreichend

¹ BREIT, G.: Phys. Rev. **87**, 208 (1952).

² FIERZ, M.: Helv. phys. Acta **12** (1939).

³ BROGLIE, L. DE: Théorie Générale des Particules à Spin. Paris 1943.

⁴ BOPP, F., u. L. BAUER: Z. Naturforsch. **4a**, 611 (1949).

bekannt. Der Gedanke liegt nahe, die wesentlichen Gesichtspunkte, die höhere Drehimpulszustände bei Mehrteilchensystemen ermöglichen, auf die Elementarteilchen selbst zu übertragen.

Im folgenden werde der damit vorgezeichnete Weg zu einer solchen Theorie dargestellt. Wir beschränken uns dabei auf den einfachsten überhaupt denkbaren Fall, nämlich auf die Theorie eines Teilchens vom Spin Null im Grundzustand.

*§ 1. Die bilokale Wellenfunktion als Hilfsmittel
zur Beschreibung der Rückwirkung eines Teilchens auf sich selbst.*

Für das Zustandekommen verschiedener Anregungszustände beim Mehrteilchensystem ist die Tatsache wesentlich, daß es in diesem Gebilde *Wechselwirkungen* zwischen den verschiedenen Partnern des Systems gibt. Durch Änderungen der potentiellen und der kinetischen Energien der Teilchen stellen sich dann die verschiedenen Energiezustände ein.

Man muß deshalb versuchen, die *inneren Wechselwirkungen in einem Elementarteilchen* nach einer Methode zu erfassen, die der beim Mehrteilchensystem nachgebildet ist. Hierfür ist jedoch die Beschreibung der Bewegungsvorgänge eines solchen Teilchens durch die von nur einer Koordinate abhängige Wellenfunktion ganz ungeeignet. In der Quantenmechanik wird bisher die Wellenfunktion ja so interpretiert, daß $|\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, das Teilchen im Volumenelement $d\mathbf{r}$ anzutreffen. Damit hat dieses nur die Wahl zwischen den beiden Möglichkeiten, als Ganzes entweder in $d\mathbf{r}$ aufzutreten oder nicht in ihm vorhanden zu sein. Das Volumenelement darf dabei beliebig klein sein. Für eine endlich räumliche Ausdehnung der Partikel gibt es keinen Platz.

Es erscheint nun angebracht, an dieser Stelle einen Eingriff in das bisherige Interpretationsschema der Wellenmechanik vorzunehmen, indem man sich von der Analogie zum Mehrkörperproblem mit seinen inneren Wechselwirkungen leiten läßt.

Bei einem solchen System hängt selbst im einfachsten Falle zweier Partner die Wellenfunktion von zwei Variablen \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 ab, wobei $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, das Teilchen 1 im Volumenelement $d\mathbf{r}_1$ und das Teilchen 2 *gleichzeitig* im Volumenelement $d\mathbf{r}_2$ anzutreffen.

Ohne den Charakter der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion anzutasten, kann man diesen Sachverhalt etwas ausführlicher und nur scheinbar einseitiger so fassen, daß sich die von zwei Ortsvariablen abhängige Wellenfunktion in sinnvoller Weise auch auf das einzelne Teilchen übertragen läßt. Schon bei der Interpretation der Wellenfunktion werde nämlich auf das *physikalische Kräftespiel der*

Teilchen insofern mit Bezug genommen, als $|\psi(r_1, r_2)|^2 dr_1 dr_2$ die Wahrscheinlichkeit dafür bedeute, das Teilchen 1 im Volumenelement dr_1 als Ausgangspunkt einer Wechselwirkung und das Teilchen 2 in dr_2 als Empfänger einer Wechselwirkung vorzufinden.

Durch diese erweiterte Fassung der physikalischen Bedeutung der Wellenfunktion wird an der bisherigen Behandlung der Mehrteilchensysteme nichts geändert. Es ist offensichtlich belanglos, welcher der beiden Partner die eine oder andere Rolle im physikalischen Geschehen übernimmt.

Für die Bestimmung der inneren Wechselwirkungen in einer einzelnen Partikel ergibt aber die obige begriffliche Unterscheidung der Wechselwirkungspartner die Möglichkeit zur Festlegung eines konsequenten Berechnungsverfahrens. Man muß nämlich diesem Teilchen dazu nur die Eigenschaft zuschreiben, sowohl Subjekt als auch Objekt einer Wechselwirkung mit sich selbst sein zu können. „Subjekt“ und „Objekt“ werden dabei im allgemeinen räumlich getrennt sein, weshalb ihre Orte durch zwei verschiedene Koordinaten r_1 und r_2 gesondert zu führen sind.

Bei den folgenden Betrachtungen wird aus diesen Gründen dem einzelnen Elementarteilchen eine — im weiteren so genannte — *bilokale Wellenfunktion* zugeordnet, deren Bedeutung im Sinne des obigen so gefaßt wird: Der Ausdruck $|\psi(r_1, r_2)|^2 dr_1 dr_2$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, das Teilchen im Volumenelement dr_1 als Subjekt und gleichzeitig im Volumenelement dr_2 als Objekt einer Wechselwirkung mit sich selbst anzutreffen.

Der logische Widerspruch, der darin zu bestehen scheint, daß daselbe Teilchen nicht im gleichen Zeitmoment an den zwei Orten r_1 und r_2 sein kann, wenn man an der punktscharfen Lokalisierbarkeit von „Subjekt“ und „Objekt“ festhält, wird dadurch aufgehoben, daß den Aufenthaltswertebereichen der beiden Erscheinungsformen der Partikel nur bestimmte Wahrscheinlichkeiten zugeordnet sind, die natürlich in nahegelegender Weise richtig normiert sein müssen.

Durch die obige Definition der *bilokalen Wellenfunktion* ist die allgemeine Vorschrift zur Berechnung der inneren Wechselwirkungsenergie eines Elementarteilchens praktisch schon festgelegt. Es ist jetzt nur nötig, das Verfahren zur Herleitung der Wellengleichung eines Zweiteilchensystemes auf den Fall der einzelnen Partikel zu übertragen.

Bei den folgenden Rechnungen wird es dabei an geeigneter Stelle zweckmäßig sein, statt der Koordinaten r_1 und r_2 Schwerpunkts- und Relativkoordinaten einzuführen:

$$r = r_1 - r_2; \quad \tilde{r} = \frac{r_1 + r_2}{2}. \quad (2)$$

Dementsprechend wir die bilokale Wellenfunktion dann von den Koordinaten r und \tilde{r} abhängen.

Ihre Bedeutung ist analog zum obigen wie folgt festzulegen: Die Größe $|\psi(r, s)|^2 dr ds$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Abstand r von einem fiktiven Zentrum im Volumenelement dr anzutreffen ist, um das herum sich das innere Wechselwirkungsgeschehen der Partikel abspielt, wobei sich dieses Zentrum im Volumenelement ds befindet.

Enthält jedoch die Wellenfunktion die Schwerpunktskoordinate nicht explizit, so entartet sie zwar zu einer *monolokalen* Funktion, ihre Bedeutung ist aber eine andere als in der bisherigen Quantenmechanik. Ihr mit dr multipliziertes Absolutquadrat gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Volumenelement dr im Abstand r von jenem Punkt gerade erscheint, der im Mittel seinem Massenzentrum zukommt.

Diese monolokale Funktion $\psi(r)$ hat damit den Charakter einer *Strukturfunktion* für den inneren Aufbau des betrachteten Elementarteilchens. Es wird sich zeigen, daß bei vorgegebenem Transformationscharakter der Wellenfunktion diese Strukturfunktion durch die *bilokale Auffassung des quantenmechanischen Geschehens* und die *unveränderte MAXWELLSche Elektrodynamik* ohne weitere einschränkende Annahmen *vollständig festgelegt* ist und nicht nur den Grundzustand, sondern auch höhere Drehimpulszustände mit *endlicher Selbstenergie* des Teilchens zu beschreiben gestattet.

§ 2. Das bilokale Variationsproblem für die Wellengleichung eines einzelnen Elementarteilchens.

Die folgenden Betrachtungen werden mit einer *skalaren* Wellenfunktion durchgeführt. Sie ergeben damit die Theorie eines Teilchens vom Spin Null im Grundzustand. Sie sollen dann speziell auf den Fall des Elektrons angewendet werden. Es ist natürlich nicht zu verlangen, daß diese schon für einen Vergleich mit der Erfahrung geeignet ist. Wegen ihrer Einfachheit und wegen ihres prinzipiellen Interesses soll sie dennoch zunächst durchgeführt werden.

Zur Aufstellung der LAGRANGE-Funktion dieses Teilchens benötigen wir je einen Ausdruck für die kinetische und die potentielle Energie. Es sei nun p_1 der Impuls des „Subjekts“ und p_2 der Impuls des „Objekts“ im Wechselwirkungsgeschehen.

Der Gesamtimpuls unseres Teilchens ergibt sich als die Summe beider Impulse:

$$p = p_1 + p_2. \quad (3)$$

Die Ruhmasse der Partikel, die ihr inneres Kräftespiel mitbestimmt, habe den vorläufig noch unbekannten Wert μ . Damit ist die kinetische

Energie festgelegt:

$$E_{\text{kin}} = c \sqrt{p^2 + \mu^2 c^2} - \mu c^2 \dagger. \quad (4)$$

Es wird sich zeigen, daß es ausreicht, diesen Ausdruck nur in der Näherung bis zu den Gliedern mit $(v/c)^2$ zu verwenden.

$$E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2}. \quad (5)$$

Für die elektrodynamische Wechselwirkung wird der DARWINSche Ausdruck für das Potential zweier mit den Geschwindigkeiten

$$v_1 = \frac{p_1}{\mu} \quad \text{und} \quad v_2 = \frac{p_2}{\mu} \quad (6)$$

bewegter Punktladungen in gleicher Näherung wie Gl. (5) angesetzt:

$$E_{\text{pol}} = \frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{(v_1, v_2)}{2c^2} - \frac{(r, v_1)(r, v_2)}{2c^2 r^2} \right). \quad (7)$$

Damit erhält die LAGRANGE-Funktion des Teilchens in *bilokaler* Formulierung die Gestalt:

$$L = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left\{ \frac{(p \psi^*, p \psi)}{2\mu} - \frac{(p, p \psi^*)(p, p \psi)}{8\mu^3 c^2} - \frac{e^2}{r} \left[\psi^* \psi - \frac{(p_1 \psi^*, p_2 \psi) + (p_2 \psi^*, p_1 \psi)}{4\mu^2 c^2} - \frac{(r, p_1 \psi^*)(r, p_2 \psi) + (r, p_2 \psi^*)(r, p_1 \psi)}{4\mu^2 c^2 r^2} \right] \right\}. \quad (8)$$

Hierbei ist ψ die zugehörige Wellenfunktion $\psi = \psi(r_1, r_2)$, die der Normierungsbedingung genügen muß:

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi^*(r_1, r_2) \psi(r_1, r_2) = 1. \quad (9)$$

Durch die Gln. (8) und (9) ist das Variationsproblem zur Festlegung der Wellengleichung unseres Teilchens vollständig bestimmt. Es wird also die Forderung erhoben:

$$\delta L = 0, \quad (10)$$

wobei die Gl. (9) die Rolle einer Nebenbedingung spielt, die durch einen LAGRANGESchen Variationsparameter E mit ins Variationsproblem

† Es ist von vornherein nicht eindeutig bestimmt, welche Gestalt der Ausdruck für die *kinetische Energie* im Rahmen einer bilokalen Theorie besitzen muß. So wäre es auch denkbar, daß das p^2 in Gl. (4) die Bedeutung $p^2 = (p_1, p_2)$ besitzt. In diesem Falle erhält die Theorie eine wesentlich andere Struktur als die in der Arbeit durchgeführte. Welcher der beiden Ansätze vorzuziehen ist, kann nur der Vergleich mit der Erfahrung lehren. Es sieht dabei so aus, als ob sich *beide Auffassungen* in LORENTZ-invarianter Form erweitern lassen, wenngleich dabei noch neue Gesichtspunkte auftauchen, die in der Arbeit nicht diskutiert werden und die damit zusammenhängen, daß die Impulse p_1 und p_2 von Subjekt und Objekt für sich genommen im allgemeinen verschiedene Werte besitzen.

aufgenommen wird. Die Größe E stellt dann den Eigenwertparameter dar, der als innere Wechselwirkungsenergie des Teilchens zu deuten ist.

§ 3. Die skalare, bilokale Wellengleichung des Elektrons.

Zur Durchführung der Rechnung ist es zweckmäßig, Relativ- und Schwerpunktskoordinaten nach Gl. (2) in die LAGRANGE-Funktion einzuführen. Zur Vereinfachung der Darstellung werde außerdem *voriibergehend* ψ als *reelle* Funktion der Variablen r und s betrachtet. Die schließlich gewonnene Wellengleichung, die sich auch ohne diese einschränkende Annahme in derselben Form aus den Gln. (8), (9) und (10) ergäbe, wird dann jedoch auch für komplexe Funktionen verwendet.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte nimmt Gl. (10) die Gestalt an:

$$\delta \iint d\mathbf{r} d\mathbf{s} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\text{grad}_s \psi)^2 - \frac{\hbar^4}{8\mu^3 c^2} (\text{grad}_s, \text{grad}_s \psi)^2 - \right. \\ \left. - \frac{e^2}{r} \left[\psi^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu^2 c^2} \left(-(\text{grad}_r \psi)^2 - \frac{(\mathbf{r}, \text{grad}_r \psi)^2}{r^2} + \right. \right. \right. \quad (11) \\ \left. \left. \left. + \frac{1}{4} (\text{grad}_s \psi)^2 + \frac{1}{4} \frac{(\mathbf{r}, \text{grad}_s \psi)^2}{r^2} \right) \right] + E \psi^2 \right\} = 0.$$

Die Ausführung der Variation ergibt die Wellengleichung:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_s - \frac{\hbar^4}{8\mu^3 c^2} \Delta_s \Delta_s + \frac{e^2 \hbar^2}{8\mu^2 c^2 r} \left[\Delta_s + \frac{1}{r^2} (\mathbf{r}, \text{grad}_s (\mathbf{r}, \text{grad}_s)) \right] - \right. \\ \left. - \frac{e^2 \hbar^2}{2\mu^2 c^2} \left[\text{div}_r \left(\frac{\text{grad}_r}{r} \right) + \text{div}_r \left(\frac{v}{r} \cdot \frac{(\mathbf{r}, \text{grad}_r)}{r^2} \right) \right] + E - \frac{e^2}{r} \right\} \psi = 0. \quad (12)$$

Ihre Lösungen beschreiben das Verhalten eines freien Elektrons. Im Hinblick auf ihre analytische Struktur zerfällt sie deutlich in zwei gegeneinander abgrenzbare Anteile, von denen der eine (obere Zeile) das Geschehen bestimmt, welches durch Betrachtung des Schwerpunkts allein festgelegt ist.

Es bedeuten ja:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_s &= \frac{\partial^2}{\partial s_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial s_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial s_z^2}; & \text{grad}_s &= i \frac{\partial}{\partial s_x} + i \frac{\partial}{\partial s_y} + i \frac{\partial}{\partial s_z} \\ \text{und} & & & \\ \text{div}_r \alpha &= \frac{\partial \alpha_x}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_y}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_z}{\partial z}; & \text{grad}_r &= i \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} + i \frac{\partial}{\partial z}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Der andere Anteil [untere Zeile in Gl. (12)] ist für die inneren Wechselwirkungsvorgänge maßgebend.

Es ist aber zu beachten, daß die erste Zeile neben den Operatoren im Schwerpunktsraum auch noch die Koordinate r enthält. Eine völlige Trennung der inneren Wechselwirkungsvorgänge von der Schwerpunktsbewegung des Teilchens ist also *nicht* möglich.

Gerade dieser Umstand ist aber dafür wichtig, daß die Partikel ihr Schwerpunktsverhalten dem inneren Anregungszustand gemäß einstellen kann. Wenn sie z. B. von einem Zustand mit dem Spin Null in einen solchen vom Spin Eins übergeht, so muß dies ja die Wirkung haben, daß die Schwerpunktswellengleichung *gewissermaßen* dem zugehörigen Wellenfunktionsanteil einen anderen Transformationscharakter aufzwingt.

Andererseits hat derselbe Zusammenhang auch die andere Konsequenz, daß das Schwerpunktsgeschehen die inneren Vorgänge im Elementarteilchen beeinflußt. Dies muß eine Abhängigkeit der Teilchenstruktur von etwa vorhandenen äußeren Feldern bedeuten, die in dieser Arbeit jedoch nicht näher untersucht werden soll.

§ 4. Die Strukturfunktion des Elektrons im Grundzustand.

Bestimmung der elektromagnetischen Wechselwirkungsenergie.

Die Gl. (12) vereinfacht sich ganz wesentlich, wenn man ein Teilchen betrachtet, dessen Wellenfunktion nicht von der Koordinate \mathfrak{s} abhängt.

$$\psi = \varphi(\mathfrak{r}). \quad (14)$$

Ein Teilchen dieser Art werde als ruhend angesehen. Die ihm zugeordnete Wellengleichung lautet:

$$\Delta \varphi + \frac{(\mathfrak{r}, (\mathfrak{r}, \text{grad}) \text{grad } \varphi)}{\mathfrak{r}^2} + \frac{2\mu^2 c^2}{\hbar^2} \left(1 - \frac{E\mathfrak{r}}{e^2}\right) \varphi = 0. \quad (15)$$

Diese Differentialgleichung stellt für bekanntes μ eine Eigenwertgleichung für die Wechselwirkungsenergie E dar, wenn man im Sinne der SCHRÖDINGERSchen Regularitätsbedingungen nur solche Lösungen zuläßt, die im Endlichen nicht singulär werden und die zugleich im Unendlichen hinreichend rasch verschwinden.

$$\left. \begin{array}{ll} \varphi(\mathfrak{r}) \neq \infty & \text{für alle } \mathfrak{r} \neq \infty \\ \varphi(\mathfrak{r}) \rightarrow 0 & \text{für } \mathfrak{r} \rightarrow \infty. \end{array} \right\} \quad (16)$$

Diese Lösungen beschreiben die innere Struktur des Elektrons in den verschiedenen Anregungszuständen.

Aus Gründen der sprachlichen Klarstellung der jeweiligen Sachverhalte, werde für das folgende nun ein neuer Begriff eingeführt, der zwei verschiedene Massenbezeichnungen voneinander unterscheiden soll, die in enger Beziehung zueinander stehen.

Die in Gl. (4) erstmals benutzte Masse μ trage weiterhin stets und ausschließlich den Namen: „Grundmasse“. Mit dieser Bezeichnung werde sie von der Ruhmasse m_0 des Elektrons ausdrücklich getrennt. Während nämlich die Grundmasse in dieser Arbeit mehr den Charakter einer Rechengröße besitzt, die nur für das interne Geschehen des

Elektrons wesentlich ist, stellt die *Ruhmasse* m_0 genau diejenige Masse dar, die als Elektronenmasse schlechthin verwendet werden muß.

Beide Massen stehen insofern miteinander in Beziehung als im Grundzustand des Elektrons ihre Differenz dem Massenäquivalent der inneren Wechselwirkungsenergie von „Subjekt“ und „Objekt“ im Elektron gleich ist:

$$E_0 = m_0 c^2 - \mu c^2 \quad (17)$$

(E_0 = elektromagnetische Wechselwirkungsenergie im Grundzustand).

Die Energie E werde im folgenden in Einheiten der Ruhenergie $m_0 c^2$ des Elektrons gemessen:

$$\frac{E}{m_0 c^2} = \varepsilon; \quad \varepsilon_0 = 1 - \frac{\mu}{m_0}. \quad (18)$$

Gl. (15) ist in Polarkoordinaten separierbar. Mit dem Ansatz:

$$\varphi(r) = R(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (19)$$

bei dem $R(r)$ eine noch zu bestimmende Funktion von r darstellt und $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ die Kugelflächenfunktion zum Index l, m bedeutet, erhält man für $R(r)$ die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{2r^2} R + \frac{\mu^2 c^2}{\hbar^2} \left(1 - \frac{m_0 c^2}{e^2} r \varepsilon\right) R = 0. \quad (20)$$

Wäre die Grundmasse μ bekannt, so erhielte man für die verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen l die zugehörigen Eigenwerte $\varepsilon^{(l)}$, wobei diese für jedes l selbst noch verschiedene Werte besitzen können.

Um eine Aussage über die Grundmasse μ zu erhalten, gehen wir mit Gl. (18) in Gl. (20) ein und betrachten die so entstehende Differentialgleichung als Eigenwertaufgabe für den Parameter μ_0 ($l=0$)

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{\mu^2 c^2}{\hbar^2} \left(1 - \frac{m_0 c^2}{e^2} r \left(1 - \frac{\mu}{m_0}\right)\right) R = 0. \quad (21)$$

Hierbei erheben wir über die SCHRÖDINGERSche Regularitätsbedingung hinausgehend noch die Forderung, daß die zum Eigenwert ε_0 gehörige Eigenfunktion für alle endlichen r -Werte nullstellenfrei sei, wodurch sie dem Grundzustand des Elektrons zugeordnet wird.

Es ist nicht gelungen, die zugehörige Lösungsfunktion in analytisch geschlossener Form darzustellen. Hingegen bietet es keine Schwierigkeiten, die Integration der Differentialgleichung (21) auf numerischem Wege durchzuführen. Sie ergibt für die *Grundmasse* μ den Wert:

$$\mu = 0,99565 m_0. \quad (22)$$

Dies entspricht einer elektromagnetischen Eigenenergie des Elektrons vom Betrage:

$$E = 0,00435 m_0 c^2. \quad (23)$$

Eine näherungsweise, halbanalytische Lösung des Eigenwertproblems gelingt in diesem Falle auf folgendem Wege: Man untersucht das Verhalten der Differentialgleichung (21) in den Grenzfällen sehr groß und sehr kleiner r -Werte, in denen sie in Spezialfälle der BESSELSchen Differentialgleichung übergeht.

So ergibt sich für $r \rightarrow 0$:

$$\frac{d^2 R_0}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR_0}{dr} + \frac{\mu^2 c^2}{\hbar^2} R_0 = 0. \quad (24)$$

Das ist die Differentialgleichung für die BESSEL-Funktion vom Index Null:

$$R_0 = I_0\left(\frac{\mu c}{\hbar} r\right)^\dagger. \quad (25)$$

Andererseits folgt für $r \rightarrow \infty$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 R_\infty}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR_\infty}{dr} - \\ - \frac{\mu^2 c^4 m_0}{\hbar^2 e^2} \left(1 - \frac{\mu}{m_0}\right) r R_\infty = 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Auch diese Differentialgleichung hat eine Zylinderfunktion vom Index Null zur Lösung. Da sie im Unendlichen gegen Null streben muß, ist es in diesem Falle eine HANKELsche Funktion vom Index Null mit rein imaginärem Argument:

$$R_\infty = H_0\left(i \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\hbar c}{e^2} \left(\frac{m_0}{\mu} - 1\right) \left(\frac{\mu c}{\hbar} r\right)^{\frac{3}{2}}}\right). \quad (27)$$

Wenn man die beiden Lösungen R_0 und R_∞ an der Stelle des Wendepunktes r_0 der Lösungskurve so miteinander verbindet, daß ihre logarithmischen Ableitungen übereinstimmen:

$$\left(\frac{d}{dr} \ln R_0\right)_{r_0} = \left(\frac{d}{dr} \ln R_\infty\right)_{r_0} \quad (28)$$

so ergibt diese Bedingung eine Bestimmungsgleichung für die Grundmasse μ .

Der Wendepunkt der Lösungskurve von (21) liegt aber derjenigen Stelle sehr nahe, für die der Koeffizient von R in Gl. (21) verschwindet:

$$r_0 = \frac{e^2}{(m_0 - \mu) c^2}. \quad (29)$$

Die Auflösung der einfachen Bedingungsgleichung (28) ist damit unter Verwendung der Funktionentafel von JAHNKE-EMDE auf numerischem

† Bezeichnung der BESSEL- und HANKEL-Funktionen wie bei JAHNKE-EMDE, Funktionentafeln, 5. Aufl. Leipzig: Teubner 1952.

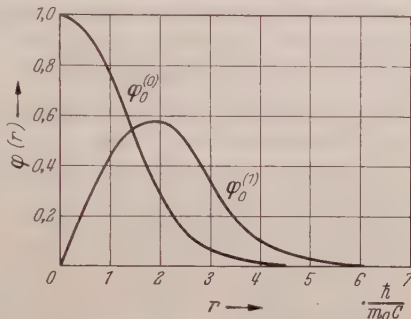


Fig. 1. Die Eigenfunktionen $\varphi_0^{(0)}$ bzw. $\varphi_0^{(1)}$, die zu den Eigenwerten $\epsilon_0^{(0)}$ bzw. $\epsilon_0^{(1)}$ gehören.

Wege sehr leicht möglich und liefert für die im Endlichen nullstellenfreie Lösung praktisch den gleichen Zahlwert wie die direkte numerische Integration der Differentialgleichung (21).

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnene Strukturfunktion des Elektrons ist in Fig. 1 dargestellt. Ihre physikalische Diskussion erfolgt im § 6.

§ 5. Die angeregten Zustände des Elektrons.

Da der Zahlwert für die Grundmasse μ nunmehr festliegt, können wir ihn dazu benutzen, die Eigenfunktionen und Eigenwerte von Zuständen höheren Drehimpulses des Elektrons zu berechnen. Man überzeugt sich leicht davon, daß die Differentialgleichung (20) Lösungen dieser Art zuläßt. Ihre Bestimmung erfolgt auf dem gleichen Wege wie im vorhergehenden Abschnitt.

Die Rechnungen unterscheiden sich nur insofern, als die Lösungsfunktionen zu beiden Seiten des Wendepunktes, der den quasiperiodischen Lösungsast vom monoton abfallenden trennt, etwas andere Form besitzen.

So gilt für $r \rightarrow 0$ nach Gl. (20) jetzt näherungsweise die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 R_0^{(l)}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR_0^{(l)}}{dr} + \left(\frac{\mu^2 c^2}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) R_0^{(l)} = 0 \quad (30)$$

mit der Lösung:

$$R_0^{(l)} = I \sqrt{\frac{l(l+1)}{2}} \left(\frac{\mu c}{\hbar} r \right). \quad (31)$$

Im Außenbereich $r \rightarrow \infty$ hingegen lautet die Differentialgleichung wie oben:

$$\frac{d^2 R_\infty^{(l)}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR_\infty^{(l)}}{dr} - \frac{\mu^2 c^4 m_0}{\hbar^2 e^2} r \varepsilon^{(l)} R_\infty^{(l)} = 0 \quad (32)$$

mit der Lösung:

$$R_\infty^{(l)} = H_0 \left(i \frac{2}{3} \sqrt{\frac{m_0 \hbar c}{\mu e^2}} \varepsilon^{(l)} \left(\frac{\mu c}{\hbar} r \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (33)$$

Als Anschlußstelle $r_0^{(l)}$ für die Verbindung der Lösungen (31) und (33) wählen wir wieder die Nullstelle des Koeffizienten von R in Gl. (20):

$$1 - \frac{m_0 c^2 \varepsilon^{(l)}}{e^2} r_0^{(l)} - \frac{\hbar^2}{\mu^2 c^2} \frac{l(l+1)}{2(r_0^{(l)})^2} = 0. \quad (34)$$

Die Durchführung der numerischen Rechnungen erfolgt dann praktisch so, daß man sich einen willkürlichen Wert von $r_0^{(l)}$ vorgibt, mit diesem nach Gl. (34) das zugehörige $\varepsilon^{(l)}$ ausrechnet und damit die Argumente der Funktionen (31) und (33) bestimmt. Für diese Argumente

Tabelle 1. Die Zahlenwerte für $\varepsilon^{(0)}$ und $\varepsilon^{(1)}$ und die zugehörigen $r_0^{(l)}$ -Werte.

$l = 0$		$l = 1$	
$\varepsilon_0^{(0)} = 0,00435 = \varepsilon_0$	$r_0^{(0)} = 1,68 \frac{\hbar}{m_0 c}$	$\varepsilon_0^{(1)} = 0,494 \varepsilon_0$	$r_0^{(1)} = 3,07 \frac{\hbar}{m_0 c}$
$\varepsilon_1^{(0)} = 0,350 \varepsilon_0$	$r_1^{(0)} = 4,80 \frac{\hbar}{m_0 c}$	$\varepsilon_1^{(1)} = 0,264 \varepsilon_0$	$r_1^{(1)} = 6,25 \frac{\hbar}{m_0 c}$
$\varepsilon_2^{(0)} = 0,216 \varepsilon_0$	$r_2^{(0)} = 7,80 \frac{\hbar}{m_0 c}$	$\varepsilon_2^{(1)} = 0,181 \varepsilon_0$	$r_2^{(1)} \cong 9,5 \frac{\hbar}{m_0 c}$
$\varepsilon_3^{(0)} = 0,152 \varepsilon_0$	$r_3^{(0)} = 11,05 \frac{\hbar}{m_0 c}$	$\varepsilon_3^{(1)} = 0,137 \varepsilon_0$	$r_3^{(1)} \cong 13 \frac{\hbar}{m_0 c}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\varepsilon_\infty^{(0)} = 0,000 \dots$		$\varepsilon_\infty^{(1)} = 0,000 \dots$	

ermittelt man die logarithmischen Ableitungen beider Funktionen und vergleicht sie. Dies geschieht bei Variation von $r_0^{(l)}$ solange, bis diese Ableitungen zahlenmäßig übereinstimmen.

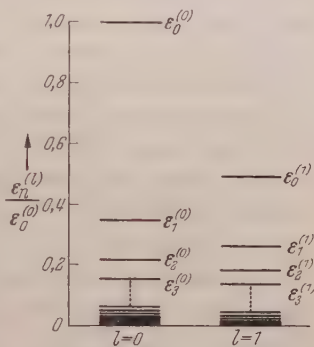
Es zeigt sich, daß es für jeden l -Wert, einschließlich $l = 0$, unendlich viele Eigenwerte gibt, deren Energiebeträge sowohl mit wachsendem l als auch bei fester Drehimpulsquantenzahl mit steigender Knotenzahl der Eigenfunktionen sich immer mehr dem Werte Null nähern.

Die entsprechenden Termfolgen sind für $l = 0$ und $l = 1$ in Fig. 2 dargestellt. Man entnimmt ihr, daß es für jede Termfolge einen höchsten Eigenwert gibt und daß im Bereiche verschwindender Wechselwirkungsenergien Häufungspunkte der Termfolgen vorliegen.

§ 6. Diskussion der vorliegenden Ergebnisse.

Die oben durchgeführten Rechnungen zeigen, daß es möglich ist, eine bilokale Theorie des Elektrons zu entwickeln, die das innere Geschehen in diesem Elementarteilchen mit seinem Verhalten der Umwelt gegenüber verknüpft. Dies ist in der vorliegenden Arbeit zwar nur insofern untersucht, als sich eine Verkoppelung der Schwerpunktsbewegung der Partikel mit den inneren Wechselwirkungsvorgängen ergibt. Da aber die Schwerpunktsbewegung durch äußere Felder beeinflusst werden kann, so müssen diese auch die Teilchenstruktur beeinträchtigen.

Im Falle des ruhenden Teilchenschwerpunktes führt die Theorie auf ein Eigenwertproblem für die Zustände dieses Gebildes, die sich hinsichtlich ihres Drehimpulses unterscheiden können.

Fig. 2. Die Energiezustände des skalaren, bilokalen Elektrons. $\varepsilon_0^{(0)} = 0,00435$.

Die Theorie ist jedoch in dieser Form nur dann sinnvoll formulierbar, wenn man annimmt, daß die Partikel einen *elektromagnetisch nicht erklärbaren Massenanteil* besitzt, über dessen Ursprung sich ebensowenig etwas aussagen läßt, wie das bisher bei allen quantentheoretischen Problemen der Fall ist. Die *Grundmasse* muß eben als eine *Naturkonstante unbekannter Herkunft* eingeführt werden, die die Aufgabe hat, als *dimensionsbehaftete Proportionalitätskonstante Geschwindigkeit* und *Impuls* eines Teilchens miteinander zu verbinden.

Sobald man sich aber auf den Standpunkt stellt, daß es auch schon beim Elektron einen solchen elektrodynamisch fremdartigen Massenanteil geben kann, ist dieser durch den *inneren Mechanismus der bilokalen* Theorie ohne weiter zusätzliche Annahmen *willkürfrei und eindeutig* festgelegt. Angesichts der beständigen Bemühungen fast aller Autoren von Elektronentheorien, die Ruhmasse des Elektrons als eine rein elektromagnetische „Feldmasse“ aufzufassen, scheint es uns immerhin bemerkenswert, daß hier ein Weg angebahnt ist, der bei *endlichen Selbstenergien* der Teilchen im Rahmen der *unveränderten MAXWELLSchen Elektrodynamik* eine ganz andere Auffassung von der Natur des Elektrons entstehen läßt.

Sehr auffällig ist nun die Tatsache, daß der Zahlwert für die elektromagnetisch nicht erklärbare *Grundmasse* bis auf wenige Promille Unterschied mit der Ruhmasse m_0 des Elektrons übereinstimmt:

$$\mu = 0,995\,65\,m_0.$$

Damit erweist sich die innere Wechselwirkungsenergie im Elektron als ein verhältnismäßig geringfügiger Anteil an der Ruheenergie $m_0 c^2$ dieses Teilchens.

Von Singularitätsschwierigkeiten ist im Rahmen dieser Theorie trotz Verwendung der bei $r=0$ divergenten DARWINSchen Wechselwirkung nicht die Rede. Da das Teilchen zwar für den Subjekt-Objekt-Mechanismus in der bilokalen Beschreibung als punktförmig betrachtet wird, seine Strukturfunktion aber über den Raum kontinuierlich verbreitet ist, können sich die singulären Eigenschaften des COULOMB-Feldes nicht gefährlich auswirken.

Man wird an dieser Stelle vielleicht fragen, wieso es überhaupt physikalisch möglich ist, daß unser Elektron über längere Zeit zusammenhält, oder, anders ausgedrückt, wie es zustandekommt, daß sich „Subjekt“ und „Objekt“ in einem kleinen Raumbereich gewissermaßen *gegenseitig binden* können.

Die Ursache dafür ist das negative Vorzeichen im magnetischen und im Retardierungsterm des DARWINSchen Ausdrucks. Die *Bindung von „Objekt“ und „Subjekt“*, die elektrostatisch ganz unmöglich wäre, ist

demnach auf die durch *Ladungsbewegungen* erzeugten *dynamischen Wirkungen* zurückzuführen.

Im makroskopischen Bereiche wären es gewissermaßen die *anziehenden Kräfte zwischen parallelen Stromfäden*, die bei Ladungsverschiebungen auftreten und die den COULOMBSchen Abstoßungen das Gleichgewicht halten können. Das damit entwickelte Kräftespiel läßt ein *Extremum der elektromagnetischen Selbstenergie* des Teilchens entstehen, das einer *stabilen Bindung* von Subjekt und Objekt entspricht.

Soweit die Theorie in ihrer jetzigen skalaren Form Aussagen über die räumliche Ausdehnung des Elektrons erlaubt, bewegen sich diese in einem plausiblen Rahmen. Die konsequente Erweiterung der bilokalen Theorie im Hinblick auf die Wechselwirkung mit anderen Teilchen wird ja auf eine reine Fernwirkungstheorie hinauslaufen, in der von *elektromagnetischen Feldern* nicht die Rede ist. Es treten nur direkte Wechselwirkungen vom DARWINSchen Typ zwischen den Ladungsträgern auf, die die Teilchenbewegungen und ihre Strukturen erzeugen. Demzufolge gibt es in dieser Theorie auch keine Photonen und erst recht *keine Nullpunktslichtquanten des Strahlungsfeldes*, die im Sinne der Quantenelektrodynamik eine *Verwaschung des Teilchenortes* erzeugen könnten.

Dafür besitzen die *Teilchen der bilokalen Theorie* aber von sich aus eine *räumliche Struktur*, die physikalisch an die Stelle ihrer quantenelektrodynamischen Ortsverwaschung tritt. Sie muß natürlich dann genau den Effekt erklären, der in der Quantenelektrodynamik durch die Nullpunktslichtquanten ausgelöst wird, nämlich die LAMB-RETHETFORDSche *Termverschiebung* beim Wasserstoff.—

Es ist aber bekannt, daß die hierfür erforderliche Ortsverwaschung des Elektrons von der Größenordnung der COMPTON-Wellenlänge des Elektrons sein muß. Gerade diese *Lineardimensionen* besitzt aber das „*bilokale Elektron*“, so daß es damit die Größenordnung jedenfalls richtig trifft.

Ein quantitativer Vergleich mit der Erfahrung ist aber noch nicht angebracht, da für diesen Zweck die Theorie erst für *spinorielle Eigenfunktionen* voll durchgeführt sein muß¹.

Erst dann läßt sich feststellen, ob die hier diskutierte Theorie eine den Naturgegebenheiten adäquate Beschreibung der inneren Wechselwirkungen in Elementarteilchen ist.

¹ Untersuchungen dieser Art sind im Gange. Es zeigt sich dabei das interessante Ergebnis, daß die BREITSche Formulierung der Zweielektronenwechselwirkung in ihrer ursprünglichen Form nicht übernommen werden kann. Die $(\vec{\alpha}_1, \vec{\alpha}_2)$ -Ersetzung der Geschwindigkeiten in dieser Theorie ist offenbar ein zu weitgehender Eingriff. Ingegen läßt sich die Theorie sinnvoll entwickeln, wenn man z. B. $1/c^2 (v_1, v_2)$ durch

$\frac{1}{2m} (\vec{\alpha}_1 p_2 + \vec{\alpha}_2 p_1)$ im DARWINSchen Ausdruck ersetzt.

Zum Termschema der Anregungszustände des Elektrons ist noch folgendes zu bemerken: Es ist in gewissem Sinne umgekehrt aufgebaut, wie man es von Mehrteilchensystemen her gewohnt ist. Dem höheren Drehimpuls entspricht beim *skalaren Elektron* die kleinere Wechselwirkungsenergie. Dies muß zwar keineswegs bei allen Teilchentypen der Fall sein. Doch gibt es auch gegen das hier aufgefundene Schema keinen unmittelbaren Einwand, da eine Drehimpulserhöhung ja auf zweierlei Weise zustande kommen kann: Bei festem Abstand durch Anwachsen des Linearimpulses oder bei festem Linearimpuls durch Anwachsen des Abstandes. Im allgemeinen variieren beide Größen. Es kann dann sehr wohl eintreten, daß der Drehimpuls ansteigt, obwohl der Linearimpuls abnimmt, weil die gleichzeitige Vergrößerung des Abstandes die Impulsverkleinerung überkompensiert.

Wenn die weiteren Untersuchungen ergeben sollten, daß die bilokale spinorielle Theorie des Elektrons zur richtigen Termverschiebung beim Wasserstoff im Sinne von LAMB und RETHERFORD führt, wird es berechtigt sein, die Frage zu diskutieren, ob den aus der Theorie zwangsläufig folgenden Elektronenzuständen höheren Drehimpulses mehr als rein theoretische Bedeutung zukommt.

Die Experimente der Elektronenphysik und der Physik der Atomkerne sind bisher noch nicht unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes diskutiert worden. Es ist aber zu vermuten, daß die Streuvorgänge von Elektronen an Elektronen und an Atomkernen, ebenso aber z. B. die Erscheinungen des β -Zerfalls der Kerne sowohl durch die verschiedenartigen räumlichen Strukturen als auch durch die höheren Multiplizitäten bei der Berechnung der statistischen Gewichte dieser neuartigen Zustände wesentlich beeinflußt werden.

Herrn Dr. K. FINCKE danke ich für seine Hilfe bei den numerischen Rechnungen und der halbnumerischen Bestimmung der Eigenwerte $\epsilon^{(1)}$.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Temperatur- und Strahlungsmessungen am wasserstabilisierten Hochdruckbogen.

Von

TH. PETERS*.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 26. Mai 1953.)

Es wird ein wasserstabilisierter Hochdruckbogen beschrieben, der in einem von Wasser umgebenen Kanal brennt. Der Kanal wird durch Rotation des Druckgehäuses erzeugt. Der Druck entsteht durch Verdampfen des Wassers und kann bei 100 kW/cm (200 Amp, 500 V/cm) für etwa $\frac{1}{2}$ sec auf etwa 1000 Atm gesteigert werden. Elektronenkonzentration und Temperatur werden der Linienform von H_β entnommen. Mit zunehmendem Druck verschwinden die BALMER-Linien bis einschließlich H_α . Zu dem Brems- und Rekombinationskontinuum tritt mit einem wesentlich größeren Anteil, der Theorie entsprechend, das Elektronenaffinitätsspektrum (H-Kontinuum) hinzu. Bei den höchsten Drucken wird die Absorption so groß, daß eine nahezu schwarze Strahlung von etwa 12000° K emittiert wird.

I. Problemstellung.

Die Eigenschaften teilweise ionisierter Gase, sog. Plasmen, bei Drucken, die eine Atmosphäre wesentlich überschreiten, sind bisher untersucht worden an den Quecksilberhöchstdrucklampen, über die zahlreiche Arbeiten [1] vorliegen, an einigen Edelgasentladungen [2] und am Wälzbogen [3]. Die höchsten Drucke (bis zu 3600 Atm) hat C. G. SURTS [4] mit einer Druckbrennkammer erzielt, in die verschiedene Gase eingeführt und verdichtet werden konnten. Die Messungen beschränken sich aber größtenteils nur auf die Druckabhängigkeit der elektrischen Lichtbogendaten.

Seine Versuche, Hochdruck-Wasserstoff-Lichtbögen unter denselben Bedingungen wie bei anderen Gasen zu erzeugen, scheiterten an dem unstabilen Brennen des Bogens und an dem offensichtlich großen Spannungsbedarf selbst bei kleiner Bogenlänge. Charakteristisch für alle Hochdruckbögen ist das Anwachsen der elektrischen Feldstärke mit dem Druck, die relativ starke Zunahme des kontinuierlichen Anteils an der Gesamtstrahlung und die Verbreiterung und gelegentliche Verschiebung druckempfindlicher Spektrallinien.

Vor kurzem wurde nun von H. MAECKER [5] ein Lichtbogen angegeben, der in einem durch Wasserwirbel erzeugten Kanal brennt. Das Bogenplasma besteht dann neben den Elektronen ausschließlich aus Wasserstoff und Sauerstoff sowie deren Ionen. Ausgehend von diesen

* Jetzt Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke, Erlangen.

Arbeiten erschien es wünschenswert, den wasserstabilisierten Lichtbogen auch unter hohem Druck zu brennen.

Der wasserstabilisierte Lichtbogen bietet eine ganze Reihe von Vorteilen:

1. Die Wasserstabilisierung schafft einen wohl definierten, einstellbaren Kanal.

2. Die festen Wände der erforderlichen Druckgefäße werden durch eine Wasserwand geschützt, so daß große elektrische Leistungen umgesetzt werden können, ohne die ganze Apparatur thermisch zu überlasten.

3. Die Möglichkeit des Umsatzes großer elektrischer Leistungen ist gleichbedeutend mit einer Herabsetzung des Spannungsbedarfes, da die Feldstärken wegen der fallenden Charakteristik ungefähr mit $E \sim 1/L$ gehen (L = elektrische Leistung pro cm Bogensäule). Dies ist bei Wasserstoff sehr wichtig, weil der Spannungsbedarf wegen der hohen Ionisierungsenergie und des guten Wärmleitvermögens ohnehin sehr groß ist.

4. Die Druckerzeugung wird wie bei den Quecksilber-Hochdrucklampen vom Lichtbogen selbst übernommen, weil ein Teil des Wassers, das die Wand des Stabilisierungskanals bildet, verdampft. Es besteht damit in einem geschlossenen Druckgefäß die Möglichkeit, durch genügende Zufuhr elektrischer Energie extreme Druckbedingungen herzustellen.

5. Schließlich ist das Wasserdampfplasma besonders zu Messungen geeignet, weil sich sowohl die Linienausstrahlung als auch die kontinuierliche Strahlung des Wasserstoffs gut berechnen lassen. Insbesondere kann aus der Verbreiterung der BALMER-Linien durch den intermolekularen STARK-Effekt (J. HOLTSMARK [6]) Elektronenkonzentration und Temperatur ermittelt werden.

Im Zusammenhang mit der Theorie der Herabsetzung der Ionisierungsspannung sollten mit wachsendem Druck, d.h. mit Zunahme der Zahl der freien Elektronen pro cm^3 , immer mehr benachbarte Linien ineinander verschmelzen und somit ein Vorrücken der BALMER-Grenze nach längeren Wellenlängen bewirken, bis sich schließlich bei genügend hohen Drucken gar keine Linien mehr aus dem Kontinuum herausheben.

Qualitativ ist diese Linienverbreiterung bei hohen Drucken von W. FINKELNBURG [7] am Wasserstoff-Funken untersucht worden, wobei aber ungeklärt bleibt, ob die Entladungsdauer lang genug ist, um thermisches Gleichgewicht im Funkenplasma zu gewährleisten. Besondere Beachtung unter den Kontinua verdient ferner das von CHANDRASEKHAR [8] berechnete Elektronenaffinitätsspektrum des neutralen Wasserstoffs (H^- -Kontinuum). Experimentell konnte dieses H^- -Kontinuum erstmalig von R. FUCHS [9] am Wasserstoffgleitfunken und kürzlich von

W. LOCHTE-HOLTGREVEN und W. NISSEN [10] am reinen Wasserstofflichtbogen bei Drucken von 0,4 bis 1 Atm nachgewiesen werden.

Nach Rechnungen von E. VITENSE [11] für eine reine Wasserstoffatmosphäre muß das Intensitätsverhältnis H^- -Kontinuum zu H -Kontinuum sehr stark mit dem Druck anwachsen. Gerade der wasserstabilisierte Hochdruckbogen sollte also die Möglichkeit bieten, das H^- -Kontinuum mit größerer Sicherheit nachzuweisen, da diese Strahlung unter den genannten Bedingungen den weitaus größten Anteil an dem Gesamtkontinuum hat.

Ziel dieser Arbeit ist, für einen wasserstabilisierten Hochdruckbogen die theoretisch zu erwartende, spektrale Verteilung zu berechnen und die im sichtbaren Spektralbereich durchgeführten Messungen mit den theoretischen Ergebnissen zu vergleichen.

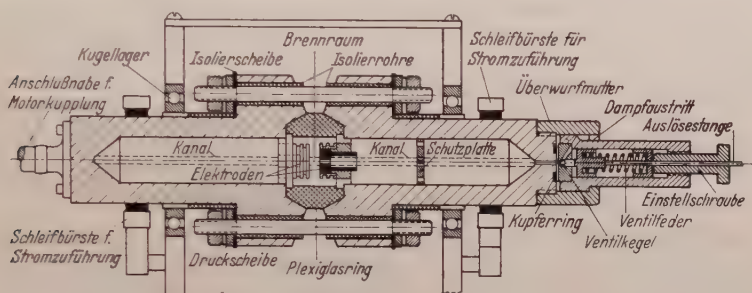


Fig. 1. Wasserstabilisierter Hochdruckbogen.

II. Entwicklung des wasserstabilisierten Hochdruckbogens.

Bei dem wasserstabilisierten Lichtbogen von Atmosphärendruck wird der Wasserwirbel erzeugt durch tangentielle Wasserzufuhr in einen Hohlzylinder, der von zwei mit axialen Bohrungen versehenen metallischen Endflächen abgeschlossen ist. Das Wasser fließt aus den Bohrungen wieder hinaus und läßt in der Achse der Anordnung einen Kanal frei.

Für einen Lichtbogen, der unter hohem Druck brennen soll, ist hingegen ein abgeschlossenes Druckgehäuse erforderlich. Konstruktiv am einfachsten ist eine Anordnung, bei der das Wasser weder zu- noch abfließt, sondern als fest vorgegebene Menge im Druckgefäß bleibt und durch Rotation des ganzen Gefäßes den Kanal bildet. Nach vielen Versuchen hat sich folgender Aufbau bewährt (Fig. 1):

Zwei becherförmig ausgedrehte Stahlzylinder mit Flanschen sind, durch einen Plexiglasring voneinander isoliert, mit vier 8 mm-Bolzen zusammengeschraubt. Dieses Druckgefäß ist in Kugellagern aufgehängt und kann mit 100 U/sec gedreht werden. Das vor dem Zusammenschrauben eingefüllte, destillierte Wasser wird bei der Rotation an die

Wand gedrückt und läßt um die Achse einen Kanal frei, dessen Volumen durch die im Druckgefäß belassene Luftmenge bestimmt ist. Die Elektroden sind mit einem gegenseitigen Abstand von 5 mm an den Bechern befestigt und haben eine Reihe von Bohrungen, die den Druckausgleich im Gas- und Wasserraum ermöglichen. Die Zündung des Bogens wird von einem dünnen Kupferdraht zwischen den Elektroden übernommen, der bei Anlegen der Spannung durchbrennt. Der Strom wird durch kräftige Schleifbürsten an der Außenseite der verkupferten Becher zugeführt. Nach dem Zünden des Bogens steigt der Druck durch Verdampfen des Wassers stetig an, bis das am Ende eines Bechers angebrachte Federventil mit wählbarer Einstellung öffnet. Um die Zeit des Druckanstiegs auf mehrere Sekunden zu erhöhen, ist das Kanalvolumen erheblich größer als das Bogenvolumen gewählt.

Um das Überdruckventil vor der Hitze der ausströmenden Gase zu schützen, ist dem Plasmastrahl eine durchbohrte Schutzplatte aus Messing in den Weg gestellt. Die Kohleelektroden sollen möglichst gut gekühlt sein, damit das Bogenplasma nicht durch Elektrodendampf verunreinigt wird. Zu diesem Zweck sind die durchbohrten Kohleelektroden in geschlitzten Kupferhalterungen gefaßt, die ihrerseits durch den Kontakt mit dem Wasser intensiv gekühlt werden.

Die spektroskopische Beobachtung des Bogens kann quer zur Achse durch den Plexiglasring erfolgen. Die Brenndauer ist vollkommen ausreichend, um die Einstellung des thermischen Gleichgewichts im Bogenplasma zu garantieren.

III. Meßverfahren und Messungen.

1. Allgemeine Meßmethode.

Das Hauptinteresse an der vorliegenden Untersuchung liegt in der Registrierung der vom Wasserdampfplasma emittierten Strahlung im sichtbaren Spektralbereich in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Der Bogendurchmesser wird von vornherein auf 5 mm festgelegt durch die Größe der beim Auffüllen der Apparatur mit destilliertem Wasser verbleibenden Luftblase. Die Druckmessung wird dadurch vorgenommen, daß das am Kanalende angebrachte Ventil bei einem vor dem Versuch eingestellten bekannten Druck öffnet, wobei die Einstellung dieses Druckes recht zuverlässig ist, da die Federkonstante und der Durchmesser des Ventilsitzes genau ausgemessen werden können. Da der Druck nur im Moment des Ventilöffnens bekannt ist, müssen Bogenstrom, Bogenspannung und die Strahlung in dem gleichen Zeitpunkt gemessen werden. Dazu löst die mit dem Ventilkegel fest verbundene Auslösestange die Kamera für die elektrischen Meßgeräte und den Spektrographenverschluß aus.

2. Die elektrischen Meßgrößen.

Während der Strom sofort am Meßgerät abgelesen werden kann, wird die Feldstärke durch Division der gesamten Bogenspannung durch die Bogenlänge gewonnen. Dabei bleibt der Spannungsverbrauch durch den Kathoden- und Anodenfall unberücksichtigt. Der hierdurch entstehende Fehler kann aber nur sehr gering sein, da die gemessenen Werte für die Feldstärken im vorliegenden Falle ohnehin ziemlich groß sind (bis zu 600 V/cm).

Erwartungsgemäß steigt die elektrische Feldstärke in der Bogensäule mit wachsendem Druck rasch an.

Für den Fall konstanter Stromstärke von 100 Amp erhält man den einfachen Zusammenhang

$$E = 46 p^{0,48} \text{ [V/cm]} \quad (p \text{ in Atm})$$

in Übereinstimmung mit der Theorie der elektrischen Leitfähigkeit bei kleinem Ionisationsgrad, die einen Anstieg der Feldstärke mit $p^{\frac{1}{2}}$ verlangt, sofern die Temperatur nicht wesentlich von einer Druckänderung beeinflußt wird (s. WEIZEL und ROMPE [12]).

Die einzelnen elektrischen Meßdaten sind unter anderem in Tabelle 1 enthalten¹.

3. Aufnahme der Spektren.

Zur Aufnahme der Spektren wird die Säule des Druckbogens quer zu ihrer Achse mit einer achromatischen Linse ($f = 30 \text{ cm}$) auf den Spalt eines Ein-Prismen-Glasspektrographen schwach vergrößert abgebildet. Geeignete Blenden sorgen für eine ausreichende Tiefenschärfe und einen genügend kleinen Öffnungswinkel. Der Spektrograph hat im Bereich der Linie H_{β} eine mittlere Dispersion von 46 Å pro mm. Zur Normierung und Auswertung der Bogenspektren werden noch das Spektrum eines Normalstrahlers (EULER [13]) und Schwärzungsmarken für den gesamten sichtbaren Spektralbereich aufgenommen.

In Fig. 8 sind einige charakteristische Spektren bei verschiedenen Drucken und Stromstärken zusammengestellt. Für die Temperaturbestimmung eignet sich am besten die Auswertung der stark druckverbreiterten Linie H_{β} , die wie sich zeigen wird, unter den vorherrschenden Bedingungen Halbwertsbreiten von 100 bis 150 Å hat.

IV. Die Zusammensetzung des Wasserdampfplasmas in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Voraussetzung für die Temperaturbestimmung und Auswertung der Spektren ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Wasserdampfplasmas in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

¹ Nähere Einzelheiten über die elektrischen Eigenschaften des Hochdruckbogens sollen in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

Wie sich bei den Temperaturmessungen herausstellen wird, befindet sich das im Hochdruckbogen erzeugte Plasma in einem $p-T$ -Gebiet, in dem die höheren Ionisationsstufen der Sauerstoffatome noch keine Rolle spielen. Andererseits liegen die Temperaturwerte in der Bogenachse genügend hoch, so daß

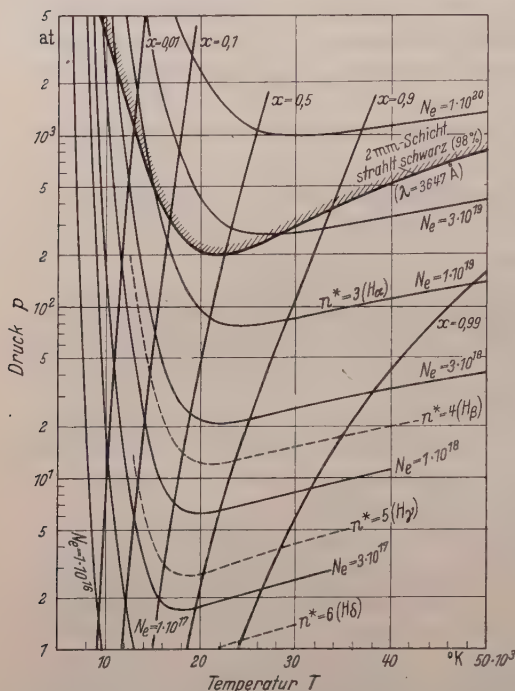


Fig. 2. Druck-Temperaturdiagramm des Wasserdampfplasmas mit Kurven gleicher Elektronenkonzentration N_e und gleichen Ionisationsgrades x . Die Kurven $n^* = \text{const}$ geben nach INGLIS und TELLER die Hauptquantenzahl des letzten diskreten Terms und somit die letzte vom BALMER-Kontinuum zu trennende BALMER-Linie an. Die schraffierte Kurve begrenzt das Zustandsgebiet, in dem eine 2 mm-Plasmaschicht bei $\lambda = 3647 \text{ \AA}$ (BALMER-Grenze) eine der zugehörigen Plasmatemperatur entsprechende schwarze Strahlung ($I_{\nu} \geq 0,98 B_{\nu}$) aussendet.

Kurven gleicher Elektronenkonzentration eingetragen. Die Kurven gleichen Ionisationsgrades x sind ebenfalls eingezeichnet. Bei den in Betracht gezogenen hohen Drucken tritt noch die Frage auf, wie weit die bei den Berechnungen zugrunde gelegte ideale Gasgleichung und die SAHA-Gleichung Gültigkeit besitzen, bzw. unter welchen Bedingungen mit Abweichungen zu rechnen ist.

Für das Neutralgas kann man nach der VAN DER WAALSchen Zustandsgleichung abschätzen, daß die ideale Gasgleichung noch bei einem Druck von 1000 Atm gut erfüllt ist, sofern die Gastemperatur $T \gg 1000^\circ \text{K}$

auch die Dissoziationsgleichgewichte der Moleküle bei der Berechnung der Teilchenkonzentrationen unberücksichtigt bleiben können. Mit dem Gesetz der Addition der einzelnen Partialdrücke zum Gesamtdruck, dem bekannten Verhältnis des Wasserstoff- und Sauerstoffanteils aus der Zusammensetzung des Wassers, der Bedingung der Quasineutralität und der aus den SAHA-Gleichungen für H und O zu bestimmenden Ionisationsgleichgewichte lassen sich die Dichten der Neutralatome und der Ladungsträger als Funktion von Druck und Temperatur berechnen. (Siehe F. BURHORN, H. MAECKER und TH. PETERS [14].)

Von den so ermittelten Teilchenzahlen pro cm^3 sind als wichtigste die der Elektronen in einem Druck-Temperaturdiagramm (Fig. 2) als

ist, eine Bedingung, die bei etwa 10000° K Achsentemperatur im Lichtbogen praktisch für das gesamte Bogengas gilt.

Die Ladungsträger verlieren die Eigenschaften eines idealen Gases dadurch, daß die Flugbahnen der Elektronen wesentlich durch die COULOMB-Felder der umgebenden Ionen gestört werden. Maßgebend für den Einfluß dieser als Plasmawechselwirkung bezeichneten Eigenart auf die Korrektur der idealen Gasgleichung und der SAHA-Gleichung ist das Verhältnis der kinetischen Energie $\frac{3}{2} k T$ zur potentiellen Energie $e^2 N_e^{\frac{1}{3}}$ zweier Ladungsträger. Sofern das Verhältnis

$$\frac{3 k T}{2 e^2 N_e^{\frac{1}{3}}} \gg 1$$

ist, kann das Trägergas als ideal angesehen werden. Diese Bedingung ist im vorliegenden Fall ebenfalls erfüllt. Erst bei $p > 1000 \text{ Atm}$ und $T > 10000^\circ \text{ K}$ wird $\frac{3 k T}{2 e^2 N_e^{\frac{1}{3}}} < 10$. Eine Entartung des Elektronengases im Sinne der FERMI-Statistik ist ebenfalls ausgeschlossen, da die Elektronenkonzentration in dem betrachteten Druck-Temperaturbereich noch viel zu gering ist.

V. Theoretische Berechnung der kontinuierlichen Strahlung eines Wasserdampfplasmas.

Vor der Auswertung der gemessenen Spektren soll zunächst ein Überblick über die von einem Wasserdampfplasma emittierte Strahlung gegeben werden. Dabei wollen wir uns nicht nur auf den sichtbaren Spektralbereich beschränken, sondern den gesamten Frequenzbereich von den Radiofrequenzen bis zum LYMAN-Gebiet hin erfassen, zumal speziell für die kontinuierliche Wasserstoffstrahlung quantitative Aussagen auf Grund der KRAMERSschen Kontinuumstheorie möglich sind. Außer den Brems- und Rekombinationskontinua soll auch das von CHANDRASEKHAR berechnete H^- -Kontinuum berücksichtigt werden. Ein eventuell auftretendes O^- -Spektrum kann mangels genügender theoretischer Unterlagen nicht mit erfaßt werden. Ebenso werden die Rekombinationskontinua des Sauerstoffs im Sichtbaren und Ultravioletten vernachlässigt, da es nach Untersuchungen am wasserstabilisierten Lichtbogen von Atmosphärendruck sehr wahrscheinlich ist, daß diese Kontinua erheblich kleiner sind als die entsprechenden Wasserstoffkontinua. Hingegen muß im ultraroten Spektralbereich die Anwesenheit des Sauerstoffs berücksichtigt werden, da die Strahlung in diesem Gebiet praktisch nur von den Frei-Frei-Übergängen der Elektronen herrührt. Bei dieser Strahlung kommt es nur auf die Anzahl der Elektronen und Ionen/cm³ an, während individuelle Atomeigenschaften unwesentlich werden.

Da vor kurzem einige Arbeiten [10], [19] über die kontinuierliche Strahlung von Wasserstoff- und Wasserdampfbögen erschienen sind, können wir uns bei der Betrachtung der theoretischen Grundlagen der hier durchgeführten Berechnungen kurz fassen.

Der wirksame Absorptionskoeffizient pro cm der Rekombinationskontinua berechnet sich nach UNSÖLD [15] zu

$$\kappa_p = \frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m}{c} \frac{e^{10}}{h^6} e^{-\frac{E_i}{kT}} \cdot \frac{1}{\nu^3} \left\{ \sum_{u_1}^{u_2} g_{\nu} \frac{e^{u_n}}{\eta^3} + \frac{e^{u_2}}{2u_1} \right\} N_H (1 - e^{-u}). \quad (\text{V. 1})$$

Dabei ist

$$u_n = \frac{R h c}{n^2 k T}, \quad R = \text{RYDBERG-Konstante}$$

$$u = \frac{h \nu}{k T}, \quad N_H = \text{Anzahl der H-Atome pro cm}^3.$$

Der Faktor $(1 - e^{-u})$ berücksichtigt die erzwungene Emission. Die g_{ν} -Faktoren der einzelnen Seriengrenzkontinua können der Arbeit von MENZEL und PEKERIS [16] entnommen werden.

Zu diesem Absorptionskoeffizienten der Rekombinationsstrahlung kommt noch der der H-Strahlung hinzu, der in der Arbeit von CHANDRASEKHAR [8] für den ultraroten und sichtbaren Spektralbereich bei verschiedenen Temperaturwerten pro H-Atom und Elektronendruck 1 angegeben ist. Um zum Absorptionskoeffizienten pro cm zu kommen, müssen die dort tabulierten Werte mit der jeweiligen Anzahl der Wasserstoffatome und dem zugehörigen Elektronendruck multipliziert werden.

Den Rechnungen im Plasmaschwingungsgebiet liegt die allgemeine Dispersionsformel ionisierter Gase zugrunde [17]. Es ist

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi N_e \cdot e^2}{m} \cdot \frac{1 + i \frac{\gamma}{\omega}}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (\text{V. 2})$$

wobei die Dämpfungsgröße γ von BURKHARDT und SCHLÜTER [17] durch Vergleich mit der KRAMERSschen Theorie zu

$$\gamma = \frac{16\pi^2}{3} \cdot \frac{N_i \cdot e^4}{m^{\frac{1}{2}} (2\pi k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot \ln \left(\frac{k T}{1,44 e^2 N_e^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{V. 3})$$

berechnet wird.

Mit den vorangehenden theoretischen Grundlagen ist nun die gesamte kontinuierliche Ausstrahlung eines Wasserdampfplasmas für eine feste Temperatur von $T = 12000^\circ \text{K}$ und die Drucke $p = 1, 10, 100, 1000 \text{ Atm}$ berechnet, wobei die zugehörigen Teilchendichten dem $p-T$ -Diagramm aus Abschnitt IV entnommen werden.

Fig. 3 gibt zunächst die Absorptionskoeffizienten für die angegebenen Drucke wieder. Auf die relativ hohen κ_{ν} -Werte im LYMAN-Gebiet folgt die große Absorptionslücke im Ultravioletten und Sichtbaren. Die

Seriengrenzkontinua gehen mit abnehmender Frequenz allmählich in das Frei-Frei-Kontinuum über, an das sich das Plasmaschwingungsgebiet anschließt, in dem bei nicht zu großer Dämpfung nochmals ein starkes

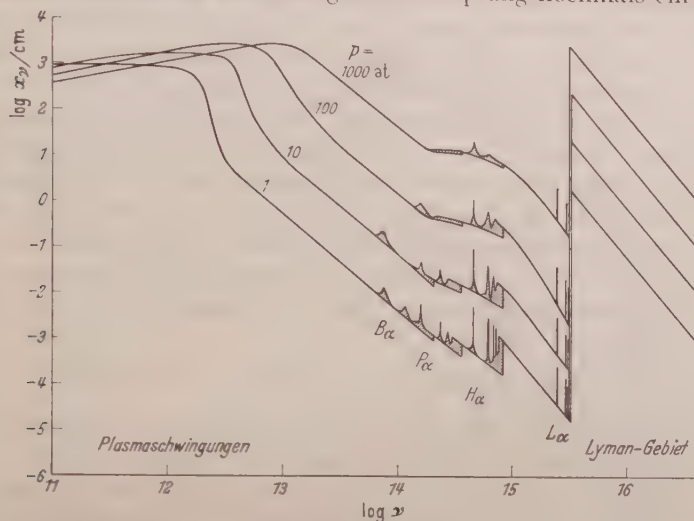


Fig. 3. Absorptionskoeffizient κ_p/cm eines Wasserdampfplasmas bei $T=12000^\circ\text{K}$ und $p=1, 10, 100, 1000\text{ Atm}$.

Ansteigen des Absorptionskoeffizienten erkennbar ist.

Da wir es bei den gewählten Bedingungen mit einem Plasma geringen Ionisationsgrades zu tun haben, wachsen die κ_ν -Werte der Rekombinationskontinua bei festgehaltener Frequenz linear mit dem Druck an (siehe LYMAN-Gebiet). Im übrigen Frequenzbereich wird aber mit wachsendem Druck die H^- -Strahlung maßgebend. Da

$$\kappa_{H^-} \sim N_H \cdot p_e$$

ist, und

$$N_H \sim p; \quad p_e \sim \sqrt{p}$$

steigt $\kappa_{H^-} \sim p^{3/2}$ mit dem Druck an.

Das H^- -Kontinuum versucht also, mit zunehmendem Druck die Absorptionslücke auszufüllen. (Fig. 4 ermöglicht eine genauere Orientierung in einem engeren Frequenzbereich über die Größenverhältnisse von κ_H und κ_{H^-} bei $p=100\text{ Atm}$ und $T=12000^\circ\text{K}$.)

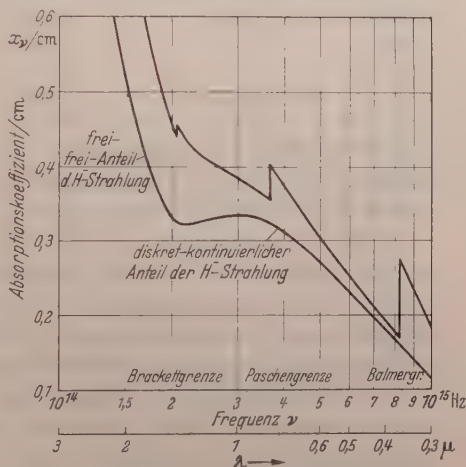


Fig. 4. Kontinuierlicher Absorptionskoeffizient eines Wasserdampfplasmas bei $T=12000^\circ\text{K}$ und $p=100\text{ Atm}$ unter Berücksichtigung des H^- -Kontinuums.

Sodann werden auch die Effekte berücksichtigt, die auf Grund der anwachsenden Elektronen- und Ionendichte zu verstehen sind, also das Übergreifen der Grenzkontinua zu kleineren Frequenzen und die Verbreiterung der Wasserstofflinien. Da die Linienformen und die Absolutwerte in diesem Übersichtsdiagramm nicht quantitativ wiedergegeben werden können, ist von den eingezeichneten Wasserstofflinien nur deren Anzahl und Lage in der Frequenzskala richtig, während Höhe und Breite nur qualitativ dargestellt sind. Auf Grund der mit zunehmender Ladungsträgerdichte ansteigenden Mikrofelder, in welche die leuchtenden Atome eingebettet sind, werden, im Energieschema betrachtet, immer mehr Terme vom kontinuierlichen Energiebereich aufgesogen und die noch verbliebenen diskreten Terme durch STARK-Effekt verbreitert. Die Hauptquantenzahl n^* des letzten diskreten Terms berechnet sich nach INGLIS und TELLER [18] zu

$$\log \cdot N = 23,26 - 7,5 \log n^*; \quad N = 2N_e \quad (T < 10^5/n^*). \quad (\text{V. 4})$$

Damit ist für jede Druckstufe das Vorrücken der Seriengrenzen und die Anzahl der noch getrennt erkennbaren Linien festgelegt. Bei $p = 1000$ Atm z.B. sollten sich also nur noch die Linien H_α und $L_{\alpha,\beta}$ der LYMAN-Serie vom Kontinuum abheben. In Verbindung mit der KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion B_ν für 12000° K ergeben sich aus diesem Absorptionskoeffizienten die zugehörigen Intensitäten gemäß der Gleichung

$$I_\nu = B_\nu (1 - e^{-\kappa_\nu \cdot l}). \quad (\text{V. 5})$$

Für eine Plasmadicke von $l = 0,2$ cm, wie sie mit geringen Variationen häufig bei side-on-Beobachtungen von wasserstabilisierten Lichtbögen auftritt, wird in Fig. 5 die kontinuierliche Strahlungsemission für dieselben Druckstufen wiedergegeben.

Besonderes Interesse verdient dabei die 1000 Atm-Kurve, die sich bis ins Sichtbare hinein an die KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion anschmiegt und erst im Ultraviolett bis zur LYMAN-Grenze merklichen Abstand gewinnt. Die Verwirklichung eines solchen Verhaltens finden wir offensichtlich in dem Spektrum der Fig. 8g und näherungsweise schon in Fig. 8f, bei der auch die Forderung aus dem Absorptionsdiagramm (Fig. 3) erfüllt ist, daß H_α in optisch dünner Schicht, die ja in den Randzonen des Bogens vorliegt, deutlich vom Kontinuum unterscheidbar sein muß.

Um einen qualitativen Überblick über das BALMER-Spektrum auch für andere Druck-Temperatur-Zustände zu erhalten, sind in Fig. 2 die Kurven $n^* = \text{const}$, welche die letzte Hauptquantenzahl im Termschema bzw. die letzte vom BALMER-Kontinuum getrennt sichtbare BALMER-Linie angeben, eingezeichnet. Da n^* nach Gl. (V. 4) nur von der Elektronendichte abhängt, haben diese Kurven denselben Verlauf wie die

Kurven $N_e = \text{const.}$ Schließlich ist in derselben Figur durch eine schraffierte Grenzkurve noch dasjenige $p - T$ -Gebiet gekennzeichnet, in dem eine 2 mm-Gasschicht bei der BALMER-Grenze ($\lambda = 3647 \text{ \AA}$) eine der zugehörigen Gastemperatur entsprechende schwarze Strahlung ($I_\nu \geq 0,98 B_\nu$) aussendet. Da dieses Gebiet fast überall über der Kurve $n^* = 3$ ($N_e = 1 \cdot 10^{19}$) liegt, so folgt für eine solche Gasschicht, daß mit der schwarzen Strahlungsemission an der BALMER-Grenze eine Verschmelzung aller

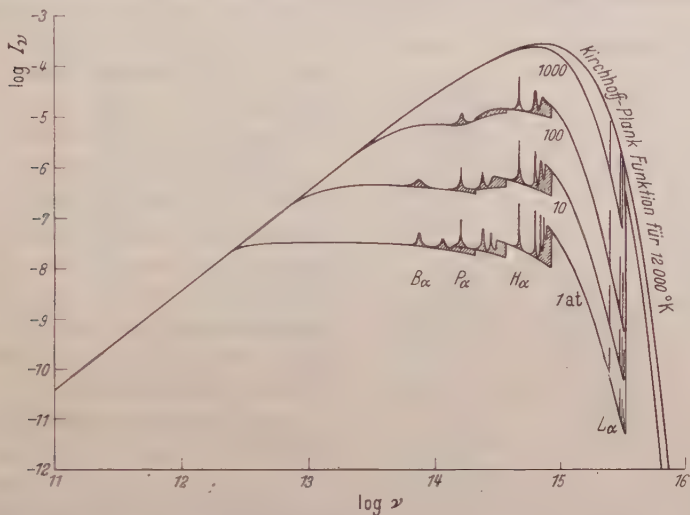


Fig. 5. Energieverteilung der Strahlung einer Wasserdampfplasmasschicht von 2 mm bei $T = 12000^\circ \text{K}$ und $p = 1, 10, 100, 1000 \text{ atm.}$

Serienglieder bis auf H_α verbunden ist. Praktisch wird das Plasma unter diesen Bedingungen also im gesamten sichtbaren Spektralbereich schwarz strahlen.

VI. Temperaturbestimmung und Messung des H^- -Kontinuums.

1. Temperaturmessung.

Zur Temperaturbestimmung wird die STARK-Effektverbreiterung der Linie H_β herangezogen, die ein Maß für die Elektronendichte ist und im Zusammenhang mit der SAHA-Gleichung die Temperatur ergibt.

Die Auswertung erfolgt hier ebenso wie bei den Arbeiten von R. FUCHS [9], W. LOCHTE-HOLTGREVEN und W. NISSEN [10] und teilweise bei G. JÜRGENS [19] durch Vergleich der gemessenen Linienkontur von H_β mit der nach der Theorie der Linienverbreiterung (J. HOLTMARK [6]) von P. SCHMALJOHANN berechneten Linienform¹. Sowohl die

¹ Eine entsprechende Auswertung der Linie H_α ist nicht am Platze, weil die Empfindlichkeit der Spektralplatten in diesem Bereich stark veränderlich ist. Auch könnten, da H_α in der Umgebung der Linienmitte bei größeren Drucken auch in side-on-Beobachtung recht bald optisch dick wird, ohnehin nur die Linienflügel ausgewertet werden.

das Linienprofil von H_β beschreibende Funktion $S(\alpha)$ als auch die gemessene Linienform werden in doppeltlogarithmischen Koordinatensystemen aufgetragen und durch Aufschieben zur bestmöglichen Übereinstimmung gebracht.

Aus

$$\frac{\Delta\lambda}{\alpha} = F_0 = 2,61 \cdot e \cdot N_i^\dagger$$

(F_0 = Normalfeldstärke) erhält man sofort die Ionendichte, die wegen der Quasineutralität des Plasmas gleich der Elektronendichte ist. Bei

bekanntem Gasdruck kann somit die Temperatur über die SAHA-Gleichung ermittelt werden.

Diese Meßmethode wird auf eine Reihe von Spektren angewandt, die bei Brennversuchen im Strombereich von 50 bis 150 Amp und Drucken von 25 bis 150 Atm aufgenommen sind. Die Ergebnisse dieser Messungen sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten.

Man entnimmt dieser Zusammenstellung, daß die Temperatur bei konstanter Stromstärke mit wachsendem Druck geringfügig abfällt.

2. Messung des H^- -Kontinuums.

Die in Abschnitt V berechneten Emissionsspektren bei verschiedenen Drucken gaben schon ein quantitatives Bild von der starken Zunahme des H^- -Kontinuums mit anwachsendem Druck. Um einen näheren Überblick über die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse

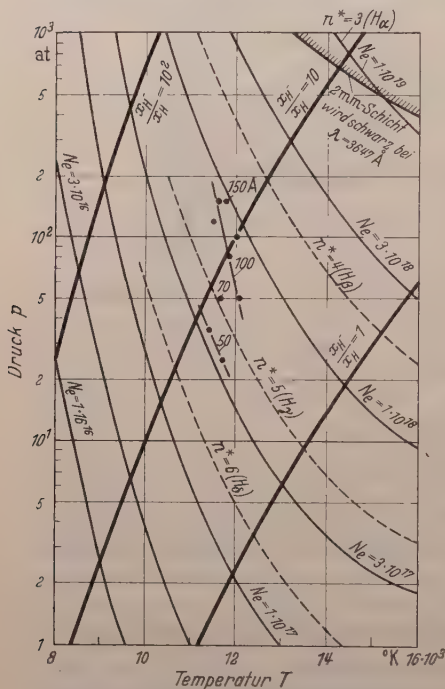


Fig. 6. Gemessene Druck- und Temperaturwerte im $p-T$ -Diagramm (Ausschnitt aus Fig. 2). Neben den Kurven konstanter Elektronenkonzentration N_e sind auch die Kurven $\kappa_{H^-}/\kappa_H = \text{const}$ eingezeichnet.

H^- -Kontinuum zu H -Kontinuum (I_{H^-}/I_H) zu gewinnen, werden die oben ermittelten Temperaturwerte in ein $p-T$ -Diagramm (Fig. 6) eingetragen, das nur einen Ausschnitt aus Fig. 2 wiedergibt. In diesem Diagramm sind nun auch die Kurven der konstanten Verhältnisse $\kappa_{H^-}/\kappa_H = 1,10$ und 100 für $\lambda = 5060 \text{ Å}$ eingezeichnet, die nur geringfügige Abweichungen gegenüber den von E. VITENSE berechneten Kurven für ein reines Wasserstoffplasma aufweisen. Die gemessenen Druck-Temperaturpunkte liegen in

† Die LENZsche Bedingung ist nur für die Ionen erfüllt.

inem Gebiet, in dem das theoretisch geforderte Verhältnis I_{H^-}/I_H bzw. z_{H^-}/z_H in der Größenordnung von 10 liegt. Das Auswertverfahren ist das gleiche wie bei den Arbeiten [9], [10]. Auch hier wird das Kontinuum unter H_β zur Messung herangezogen. Da einerseits das Linienprofil nach der HOLTSMARKSchen Theorie, andererseits das darunter liegende H-Kontinuum nach Gl. (V.1) genau berechnet werden kann,

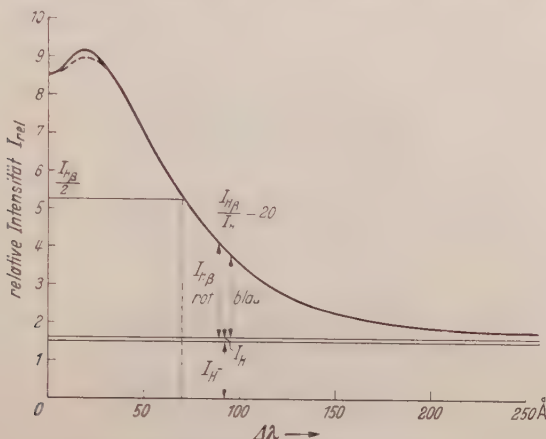


Fig. 7. Gemessenes Linienprofil von H_β bei 100 Amp und 80 Atm.

läßt sich das Verhältnis I_{H_β}/I_H an jeder Stelle $\Delta\lambda_0$, von der Linienmitte gerechnet, sofort angeben.

Rechnen wir mit dem Absorptionskoeffizienten pro cm, so gilt für die Linie

$$z_{H_\beta} = \frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot \lambda_0^2 f \cdot \frac{S(\alpha) \cdot 10^{-8}}{F_0} \cdot N_H \frac{g_2}{U(T)} \cdot e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

f = Oszillatorenstärke; F_0 = Normalfeldstärke.

Das weitere Verfahren zur Bestimmung des Anteils des H^- -Kontinuums am Gesamtkontinuum ist an Hand von Fig. 7 ersichtlich.

Die Angabe der Trennlinie zwischen dem „blauen“ Linienflügel und dem Kontinuum macht zunächst gewisse Schwierigkeiten, weil sich die Linienflügel H_β und H_γ überlagern. Da aber der „rote“ Flügel von H_β noch vollständig in das Kontinuum übergeht, kann durch Umklappen dieses Flügels um die Mittellinie der äußere Teil des blauen Flügels leicht korrigiert und somit auch an dieser Stelle eine Trennlinie zwischen H_β und Kontinuum gezogen werden. Da H_β sehr breit ist und überall relativ flach verläuft, sind wir überdies gar nicht auf die Bestimmung des eigentlichen H-Kontinuums unter den äußeren Flügeln angewiesen, sondern können ziemlich weit zur Linienmitte hintrücken.

In dem angegebenen Beispiel wird eine Stelle gewählt, bei der das theoretische Verhältnis $I_{H_\beta}/I_H = 20$ ist. Da das H-Kontinuum selbst frequenzabhängig ist, wird das zu diesem Verhältnis zugehörige $\Delta\lambda_0$

notwendig für beide Flügel verschieden sein. Wegen des sehr geringen Unterschieds dieser beiden $\Delta\lambda_0$ -Werte genügt es, jeweils den Mittelwert zu nehmen.

Wir sind nun in der Lage, die Intensitätshöhe I_H einzuzeichnen. Ordnen wir den übrig bleibenden Teil des Gesamtkontinuums dem H^- -Kontinuum zu, so läßt sich das Verhältnis $(I_{H^-}/I_H)_{\text{exp}}$ aus den graphischen Darstellungen entnehmen. Die Ergebnisse der an einer Reihe von Spektren unternommenen Messungen sind zusammen mit den elektrischen und thermischen Daten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Strom- stärke A	Druck Atm	Feld- stärke V/cm	Leistung kW/cm	Elektronen- konzentration $N_e \cdot 10^{-17}$	Halbwerts- breite H_β Å	Temperatur °K	$\left(\frac{I_{H^-}}{I_H}\right)_{\text{exp}}$	$\left(\frac{I_{H^-}}{I_H}\right)_{\text{theor}}$
50	25	230	11,5	3,4	90	11 700	9,8	5,4
50	35	300	15	3,3	90	11 400	11,6	8,2
70	50	—	—	4,8	112	11 650	14,3	8,4
100	50	300	30	6,0	125	12 050	13,5	6,6
100	80	380	38	7,2	140	11 850	12,6	10,4
100	100	420	42	8,8	156	12 000	15,2	10,3
100	120	460	46	7,2	147	11 500	15,1	15,3
100	150	500	50	8,8	145	11 600	15,7	17,2
150	150	370	55,5	9,4	158	11 750	17,0	15,4
150	300	450	67,5	—	—	($\approx 12\,500$)	—	—
≈ 200	≈ 700	≈ 500	≈ 100	—	—	—	—	—
≈ 200	≈ 1000	≈ 600	≈ 120	—	—	($\approx 12\,000$)	—	—

Zum Vergleich ist neben $(I_{H^-}/I_H)_{\text{exp}}$ auch das theoretisch geforderte Verhältnis angegeben. Abgesehen von den kleinen Drucken liegt eine recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vor, so daß man zu der Annahme berechtigt ist, daß das starke zusätzliche Kontinuum tatsächlich der H^- -Bildung zugeschrieben werden muß. Dieser Nachweis des H^- -Kontinuums ist deswegen genauer als bei den früheren Untersuchungen [9] und [10], weil der Anteil des H^- -Kontinuums um ein Vielfaches größer ist, als der der anderen Kontinua.

Ein Grund für die systematischen Abweichungen im Bereich kleiner Drücke mag darin liegen, daß das Intensitätsverhältnis zwischen der Spitze von H_β und dem Kontinuum bei der geringen Verbreiterung noch sehr groß ist, so daß man gezwungen ist, die Spektralaufnahme sehr weich zu entwickeln, wenn der ganze Intensitätsbereich auf einer einzigen Platte erfaßt werden soll. Dabei verliert man aber an Meßgenauigkeit. Aus diesem Grunde wird man den H^- -Messungen bei größeren Drucken mehr Gewicht beilegen.

Eine genaue Fehlerabschätzung ist hier kaum möglich. Insgesamt wird man wegen der indirekten Temperaturmeßmethode mit einem Fehler von etwa $\pm 30\%$ zu rechnen haben.

VII. Vergleich der gemessenen Spektren mit der Theorie.

Über die Strahlungsmessungen in der Umgebung von H_β hinaus soll nun ein Vergleich des gesamten Spektrums im sichtbaren Gebiet mit der Theorie angestellt werden.

Fig. 8 gibt zunächst einen Überblick über die Abhängigkeit der Strahlung vom Druck. Die mit steigendem Druck bzw. wachsender

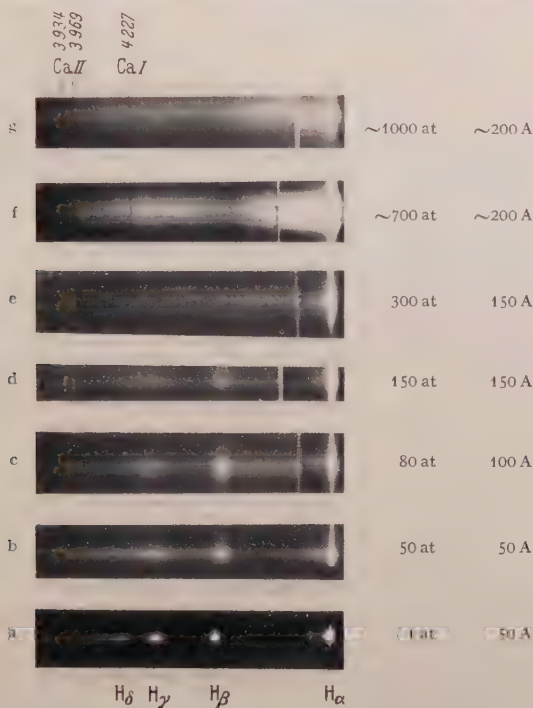


Fig. 8. Spektren. Fig. 8a ist zum Vergleich beigelegt und entstammt nicht dem Druckbogen, sondern ist am wasserstabilisierten Lichtbogen von Atmosphärendruck aufgenommen. Die Linie H_δ und der große Intensitätsunterschied zwischen BALMER- und PASCHEN-Grenzkontinuum ist noch deutlich erkennbar. Bei $p = 50$ Atm kann nur noch H_γ vom Kontinuum unterschieden werden. Von 300 Atm an erhält man den Eindruck eines ziemlich gleichmäßig durch das Spektrum hindurchgehenden Kontinuums. Fig. 8f u. g geben die Spektren bei den extremen Druckwerten wieder. Bei 700 Atm kann selbst die Linie H_α nur noch in den Randzonen vom Kontinuum unterschieden werden. Daneben sind noch einige schwache Kupferlinien und die bekannten Ca-Linien in Absorption erkennbar. Um im gesamten Spektralbereich eine einigermaßen übereinstimmende Plattenempfindlichkeit zu erzielen, werden zwei verschiedene Plattensorten benutzt, wie an dem Einschnitt zwischen H_α und H_β ersichtlich ist.

Elektronenkonzentration zunehmende Verbreiterung, die Verschmelzung der Linien und das Vorrücken des BALMER-Grenzkontinuums zu längeren Wellenlängen ist deutlich zu erkennen. Die Photometerkurve der Fig. 9, die zum Spektrum der Fig. 8c gehört, gibt bereits ein halbquantitatives Bild über den hauptsächlich interessierenden Spektralbereich. Als letzte Linie ist H_γ erkennbar, deren violetter Flügel einen

gleichmäßigen Anschluß an das vorgezogene BALMER-Grenzkontinuum findet. Irgendeine Andeutung von H_δ ist nicht mehr vorhanden.

Zunächst seien drei Spektren bei $p = 80$, 120^1 und 150 Atm (Fig. 10a, b, c) behandelt, die in ihrer äußeren Erscheinung sehr ähnlich sind.

Elektronendichte und Temperatur sind für jedes Spektrum aus den Messungen an H_β bekannt. Daher kann das theoretische Gesamtspektrum aus dem H-Kontinuum nach Gl. (V.1), aus dem H-Kontinuum nach den Rechnungen von CHANDRASEKHAR und schließlich aus der Form der BALMER-Linien nach den Rechnungen von SCHMALJOHANN

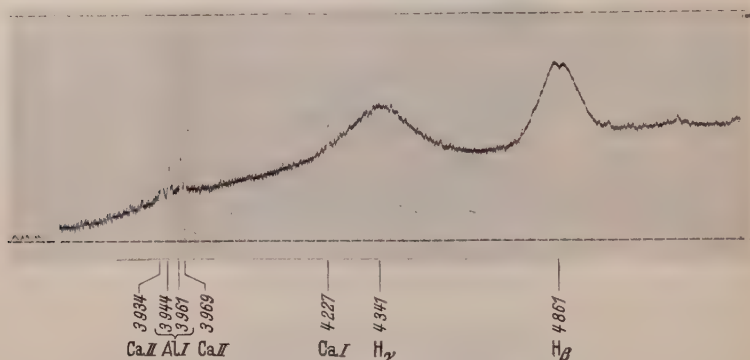


Fig. 9. Photometerkurve des Spektrums für $I = 100$ Amp, $p = 80$ Atm.

(UNSÖLD: Physik der Sternatmosphären) zusammengesetzt werden. Zum Vergleich mit dem gemessenen Spektrum werden beide im logarithmischen System aufeinander geschoben. Wie bereits erwähnt, kann die Linie H_α wegen der geringen Dispersion und der in der Umgebung der Linienmitte stark veränderlichen Plattenempfindlichkeit nur im blauen Flügel mit der theoretischen Kurve verglichen werden. In der Linienmitte wird H_α bei diesen Drucken auf jeden Fall optisch dick. Die Figur zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven bei H_β , abgesehen von der Linienmitte, sehr befriedigend ist. Aus den Rechnungen kann man in Verbindung mit der effektiven Schichtdicke des Bogens entnehmen, daß die Linienmitte auch bei 150 Atm gerade noch aus optisch dünner Schicht emittiert wird. Für H_γ ergibt sich insofern eine systematische Unstimmigkeit, als der gemessene Verlauf fast überall über dem berechneten bleibt. Zu den Rechnungen über die H_γ -Profile muß gesagt werden, daß versucht wurde, der $S(\alpha)$ -Kurve die unverschobene Mittelkomponente in der Umgebung der Linienmitte zu überlagern, ein Verfahren, das natürlich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Aber auch diese Hinzunahme der Fläche der unverschobe-

¹ Bei $p = 120$ Atm ist H_α nicht auswertbar.

nen Komponente reicht in keinem Falle aus, um den gemessenen Verlauf zu erklären. Dagegen wird der Übergang zum vorgerückten BALMER-Grenzkontinuum einigermaßen richtig wiedergegeben.

Schließlich soll noch der Versuch unternommen werden, auch das 300 Atm-Spektrum (Fig. 8e) und das Spektrum der Fig. 8g ($p \approx 1000$ Atm) quantitativ mit einem entsprechenden theoretischen Spektrum in größtmögliche Übereinstimmung zu bringen. Da H_β und H_γ fast miteinander verschmolzen sind, ist eine Temperaturbestimmung aus dem H_β -Linienprofil unmöglich geworden. Es bleibt also nichts anderes übrig, als den gesamten Verlauf des Spektrums zur Temperaturmessung heranzuziehen, eine Methode, die darauf hinausläuft, daß mehrere theoretische Spektren, die sich nur durch die Temperatur unterscheiden, mit der gemessenen Strahlung verglichen werden. Im Gegensatz zu den Spektren der Fig. 10a—c muß hier die Absorption nach Gl. (V. 5) mit berücksichtigt werden. Mit dem Spektrum des 300 Atm-Bogens paßt am besten ein theoretisches Spektrum zusammen, das mit $T = 12500^\circ\text{K}$ berechnet worden ist, obwohl auch in diesem Falle keine völlige Übereinstimmung erzielt werden kann (Fig. 10d).

Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich bei dem letzten Spektrum, bei dem fast gar keine hervortretenden Merkmale vorhanden sind. Offensichtlich ist das BALMER-Grenzkontinuum, entsprechend der INGLIS-TELLERSchen Beziehung, bis zur Linie H_β vorgezogen. Eine Temperaturangabe ist hier nur in weiteren Grenzen möglich, da mehrere berechnete Spektren im Temperaturbereich von 12000 bis 13000° K mit dem gemessenen Profil übereinstimmen.

Insgesamt werden die experimentellen Verteilungen mit Ausnahme der Linienmitte von H_γ recht gut von den aus der HOLTSMARKSchen

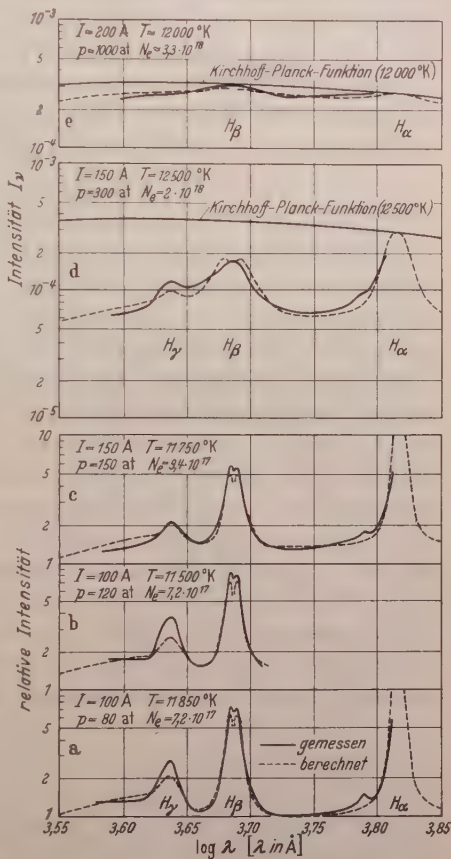


Fig. 10. Spektrale Verteilung im Sichtbaren.

Theorie berechneten wiedergegeben. Die nach INGLIS und TELLER berechenbare Hauptquantenzahl der letzten noch sichtbaren Linie stimmt ebenfalls weitgehend mit dem Experiment überein.

Ein zusätzlicher Beweis für die Existenz des H^- -Kontinuums ist der geringe Intensitätsunterschied zwischen dem BALMER-Grenzkontinuum jenseits von H_γ und dem Kontinuum zwischen H_α und H_β . Dieser „BALMER-Sprung“ müßte, wenn das H^- -Kontinuum nicht an der Strahlung beteiligt wäre, ganz erheblich größer sein, d. h. das gemessene Kontinuum zwischen H_α und H_β müßte wesentlich tiefer liegen.

Zusammenfassung.

Ausgehend von dem von H. MAECKER entwickelten wasserstabilisierten Lichtbogen von Atmosphärendruck wird ein Wasserdampf-hochdruckbogen beschrieben, der in einem abgeschlossenen, teilweise mit Wasser gefüllten Druckgehäuse brennt. Bringt man dieses Druckgefäß in schnelle Rotation um die Symmetrieachse, so wird das Wasser an die Innenwandung der Apparatur gedrängt, während die darin verbliebene Luftblase in der Achse einen wasserfreien Kanal bildet, in dem ein Lichtbogen brennen kann. Da die Innenwandung somit durch eine Wasserschicht geschützt ist, können beträchtliche elektrische Leistungen (kurzzeitig bis zu 100 kW/cm) umgesetzt werden, ohne eine Temperaturüberlastung der Anordnung hervorzurufen. Die nach dem Zünden des Bogens einsetzende Wasserverdampfung hat einen raschen zeitlichen Anstieg des Druckes zur Folge. Die Druckwerte, zu deren Messung ein Sicherheitsventil dient, können durch Zufuhr genügender elektrischer Leistung bis auf 700 bzw. 1000 Atm getrieben werden. Mit dem Druckanstieg ist ein starkes Anwachsen der Bogenspannung verbunden, daher ist zum Betrieb dieses Bogens eine Gleichstromquelle hoher Klemmenspannung erforderlich.

Für verschiedene Stromstärken im Bereich von 50 bis 200 Amp und Drucke von 25 bis etwa 1000 Atm werden Spektren aufgenommen. Aus dem Vergleich des gemessenen Linienprofils der Linie H_β mit dem nach der Theorie des intermolekularen STARK-Effektes von J. HOLTSMARK berechneten, erhält man zunächst die Elektronendichte und daraus bei bekanntem Gasdruck über die SAHA-Gleichung die Temperatur ($T \approx 12000^\circ \text{K}$).

Sodann wird die bei verschiedenen Versuchsbedingungen emittierte Strahlung im sichtbaren Spektralbereich mit den theoretisch berechneten Spektren verglichen. Das Intensitätsverhältnis der Strahlung im Gebiet des BALMER-Grenzkontinuums zu dem Restkontinuum unter den BALMER-Linien kann nur dann erklärt werden, wenn man den Rekombinationskontinua des H-Atoms das H^- -Kontinuum mit der theo-

retisch von CHANDRASEKHAR geforderten Intensität überlagert. Die Untersuchung des Kontinuums unter H_{β} ergibt innerhalb der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für das H^{-} -Kontinuum. Unter den vorliegenden Druck- und Temperaturbedingungen treten Verhältnisse der H^{-} -Intensität zur H -Intensität bis zu 17:1 auf, so daß der weitaus größte Anteil des Gesamtkontinuums von der H^{-} -Strahlung herrührt.

Die INGLIS-TELLERSche Beziehung, die die letzte sichtbare Linie bzw. das Übergreifen des Grenzkontinuums nach längeren Wellenlängen bestimmt, wird ebenfalls weitgehend von dem Experiment bestätigt.

Um einen Überblick über die gesamten Strahlungseigenschaften des wasserstabilisierten Hochdruckbogens zu erhalten, werden im Anschluß an die Berechnung der Zusammensetzung des Wasserdampfplasmas in Abhängigkeit von Druck und Temperatur die Absorptionskoeffizienten der H -Kontinua und des H^{-} -Kontinuums für $T = 12000^{\circ}\text{K}$ und verschiedene Drücke ($p = 1, 10, 100, 1000\text{ Atm}$) im Frequenzintervall von 10^{11} bis 10^{16} Hz unter Berücksichtigung der Elektronen-Plasmaschwingungen graphisch dargestellt. Nach Umrechnung mit der entsprechenden KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion erhält man dann die Emission in dem genannten Frequenzbereich. Da bei side-on-Beobachtungen meistens eine Plasmaschichtdicke von 2 mm vorliegt, wird die zu erwartende Ausstrahlung speziell für diese Verhältnisse in Abhängigkeit vom Druck angegeben. Für $T = 12000^{\circ}\text{K}$ und dem extremen Druck $p = 1000\text{ Atm}$ ist die Absorption bereits so stark geworden, daß die Strahlungsverteilung, abgesehen vom ultravioletten Teil, praktisch mit der entsprechenden KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion übereinstimmt. Ein solcher Fall konnte kurzzeitig ($\sim \frac{1}{2}\text{ sec}$) in dem Lichtbogen realisiert werden.

Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN und Herrn Dr. H. MAECKER, der diese Arbeit angeregt hat, bin ich für wertvolle Diskussionen und stete Förderung zu größtem Dank verpflichtet. Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich ebenfalls für das mir zur Beendigung meines Studiums gewährte Stipendium.

Literatur.

- [1] ELENBAAS, W.: The high pressure mercury vapour discharge. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1950. — [2] SCHULZ, P.: Ann. Physik **1**, 95, 107, 318 (1947). — [3] FOITZIK, R.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **19**, 28 (1940). — [4] SUITS, C. G.: Phys. Rev. **52**, 136, 245 (1937). — J. Appl. Phys. **10**, 203 (1939). — [5] MAECKER, H.: Z. Physik **129**, 108 (1951). — [6] HOLTSMARK, J.: Z. Physik **20**, 162 (1919). — [7] FINKELNEURG, W.: Z. Physik **70**, 375 (1931). — [8] CHANDRASEKHAR, S.: Ap. J. **104**, 430 (1946). — [9] FUCHS, R.: Z. Physik **130**, 69 (1951). — [10] LOCHTE-HOLTGREVEN, W., u. W. NISSEN: Z. Physik **133**, 124 (1952).

- [11] VITENSE, E.: Himmelswelt **56**, 33 (1949). — [12] WEIZEL, W., u. R. ROMPE: Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1949. — [13] EULER, J.: Z. angew. Phys. **3**, 260 (1951); **5**, 64 (1953). — [14] BURHORN, F., H. MAECKER u. T. PETERS: Z. Physik **131**, 28 (1951). — [15] UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären. Berlin 1938. — [16] MENZEL, D. H., and CH. L. PEKERIS: Month. Not. **96**, 77 (1936). — [17] BURKHARDT, G.: Ann. Physik **5**, 313 (1950). — [18] INGLIS, D. E., and R. TELLER: Ap. J. **90**, 439 (1939). — [19] JÜRGENS, G.: Z. Physik **134**, 21 (1952).

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Der Zusammenhang zwischen der Theorie der Kernspaltung und der Theorie der Kernquadrupolmomente.

Von

DIETER PFIRSCH.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. Juni 1953.)

In dem Maße, in dem sich ein Kern dem Tröpfchenzustand nähert, nimmt seine Deformierbarkeit zu. Die Annäherung an den Tröpfchenzustand kann durch Anregung des Kerns erreicht werden. Im nichtangeregten Zustand — wichtig im Falle der Kernquadrupolmomente — ist die Deformierbarkeit der Kerne vornehmlich auf Grund der Unschärferelation verständlich, im angeregten Zustand — wichtig im Falle der Kernspaltung — wird sie einfach durch Oberflächenspannung und COULOMB-Kraft beschrieben. In dieser Weise klärt sich die Diskrepanz zwischen der Theorie der Kernquadrupolmomente und der Theorie der Kernspaltung auf, die darin besteht, daß in beiden Theorien mit wesentlich verschiedenen Deformierbarkeiten der Kerne gerechnet werden muß.

Einleitung.

In einer ersten Arbeit¹ hat der Verfasser auf Grund der RAINWATERSchen Vorstellungen von der Deformation eines Atomkerns² eine Theorie der Kernquadrupolmomente (KQM) angegeben. Die Theorie gab die Schwankungen der KQM mit der Nukleonenzahl einigermaßen richtig wieder, die Größenordnung stimmte für mittlere Kerne genähert, für große Kerne ergaben sich die Werte etwa um einen Faktor $\frac{1}{3}$ zu klein³. Dieser Faktor erschien auf Grund des benutzten Oszillatorpotentials verständlich, so daß geschlossen werden darf, daß die Theorie in wesentlichen Punkten der Wirklichkeit entspricht. Vergleicht man sie aber mit der BOHR-WHEELERSchen Theorie der Kernspaltung⁴, die ebenfalls durch die Erfahrung bestätigt wird, so stellt man fest, daß beide Theorien nicht miteinander verträglich sind. *Die Theorie der Kernspaltung benötigt eine viel größere Deformierbarkeit der Kernmaterie als die Theorie der KQM.* Man erkennt dies etwa deutlich daran, daß die RAINWATERSche Theorie, in der die Deformierbarkeit der Kerne genau

¹ PFIRSCH, D.: Z. Physik **132**, 409 (1952).

² RAINWATER, J.: Phys. Rev. **79**, 532 (1950).

³ Statt $\frac{1}{3}$ müßte es in der zitierten Arbeit des Verfassers besser zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ heißen, da die potentielle Energie, die bei der Deformation auftritt, zu groß abgeschätzt wurde. Der Wert $\frac{2}{3}$ ergibt sich, wenn man die potentielle Energie ganz wegläßt.

⁴ BOHR u. WHEELER: Phys. Rev. **56**, 433 (1939).

wie in der Kernspaltungstheorie angenommen wird, bis auf rund 10mal zu große KQM führt.

In der vorliegenden Arbeit soll die Diskrepanz zwischen der Theorie der KQM und der Kernspaltungstheorie aufgeklärt und beseitigt werden. Dabei wird es sich zeigen, daß es wichtig ist, zu entscheiden, wann man nach dem Tröpfchenmodell und wann nach dem Modell unabhängiger Teilchen zu rechnen hat. Es wird ausgeführt, wie man die Deformierbarkeit eines Kernes in beiden Modellen erhält. Auf diese Weise wird deutlich, daß die Kernspaltungstheorie und die Theorie der KQM in einem einheitlichen Bild zu fassen sind. Der wesentliche Gesichtspunkt wird durch die Betrachtung der freien Weglängen der Nukleonen im Kern als Maß der Wechselwirkung der Nukleonen geliefert werden. Ist nämlich die freie Weglänge eines Nukleons groß gegen die Kerndimensionen, so ist die Wechselwirkung der Nukleonen mit der Kernoberfläche sehr wesentlich. Die Deformierbarkeit eines Kernes ist in diesem Fall vornehmlich auf Grund der Unschärferelation verständlich (s. Abschnitt 1). Ist dagegen die freie Weglänge der Nukleonen klein gegen die Kerndimensionen, dann spielt die Wechselwirkung der Nukleonen mit der Kernoberfläche nur eine untergeordnete Rolle; insbesondere verschwindet die Bedeutung der Unschärferelation, so daß die Deformierbarkeit der Kerne in diesem Fall nur durch die Oberflächenspannung und die Coulombkraft beschrieben wird. Jetzt hängt aber die freie Weglänge der Nukleonen im Kern sehr stark von der Anregungsenergie eines Kernes ab. Im nichtangeregten Zustand können nämlich wegen des Pauliprinzip praktisch keine Stöße zwischen den einzelnen Nukleonen im Kerninnern auftreten. Regt man aber einen Kern hinreichend an, dann verschwindet der Einfluß des Pauliprinzip (Übergang von der FERMI-Statistik zur BOLTZMANN-Statistik), es können Stöße auftreten, der Kern verhält sich wie ein Tröpfchen, seine Deformierbarkeit nimmt erheblich zu. Da man es in der Theorie der KQM mit nichtangeregten Kernen, in der Theorie der Kernspaltung aber mit angeregten Kernen zu tun hat (Anregungsenergie etwa 6 MeV), so wird verständlich, daß in beiden Theorien mit verschiedenen Deformierbarkeiten der Kerne zu rechnen ist.

In einem ersten Abschnitt soll noch einmal die Theorie der KQM, wie sie sich nach einem Modell vollkommen unabhängiger Teilchen darstellt, in ihren Grundlagen klar formuliert werden. Dies geschieht in Anlehnung an die zitierte Arbeit des Verfassers; durch eine andere Wahl des Kernpotentials wird aber die oben erwähnte Schwierigkeit bezüglich der potentiellen Energie der Deformation vermieden. Außerdem erfolgt die ganze Betrachtung unter etwas veränderten Gesichtspunkten entsprechend der anderen Tendenz dieser Arbeit.

In einem zweiten Abschnitt folgt dann eine näherungsweise Berücksichtigung der Wechselwirkung der Nukleonen im Innern des Kernes

durch Einführung der mittleren freien Weglänge der Nukleonen im Kern. Dadurch wird von der Seite der Theorie der KQM herkommend der Anschluß an die Kernspaltungstheorie erreicht.

1. Die Theorie der Kernquadrupolmomente bei Annahme eines Modells völlig unabhängiger Teilchen.

In diesem Abschnitt wird der Kern als ein Kasten mit unendlich hohen senkrechten Wänden vorgestellt, in dem sich unabhängig voneinander die Nukleonen bewegen. Der Kastenboden habe das Potential Null. Die Energie der Nukleonen ist dann rein kinetische Energie. Sie ist wesentlich bestimmt durch Größe und Form des Kastens.

Nach RAINWATER¹ ist die Form des Kastens nicht kugelsymmetrisch, der Kasten ist vielmehr durch die Bewegung der einzelnen Nukleonen im Kern in gewisser Weise deformiert; dabei wird Inkompressibilität der Kernmaterie, also Volumenkonstanz des Kerns angenommen. Zu einem genaueren Verständnis für das Zustandekommen einer Deformation gelangt man auf folgende Weise: liegen die Knoten einer Wellenfunktion dicht, dann ist die kinetische Energie des zugehörigen Teilchens groß. Ein Teilchen, das sich in einem Kasten der geschilderten Art befindet, wird also, um in einen energetisch günstigeren Zustand zu kommen, die Knoten seiner Wellenfunktion möglichst auseinander zu treiben versuchen und in dieser Weise eine Deformation des Kerns bewirken. Gehen wir bei unseren Betrachtungen von einem kugelsymmetrischen Kasten aus, dann können wir noch speziellere Aussagen über die Art der Deformation machen. In einem kugelsymmetrischen Kasten sind l und m (Bahndrehimpuls und Bahndrehimpulskomponente) für jedes Nukleon im Kern gute Quantenzahlen². Die Eigenfunktion eines Nukleons mit dem Bahndrehimpuls l besitzt l Knoten des Winkelanteils und außerdem irgendwelche Knoten der radialen Anteils. Das Auseinandertreiben dieser Knoten unter Konstanthaltung des Volumens führt auf folgende Deformationen:

1. Deformation auf Grund der Knoten des Winkelanteils der Eigenfunktionen:

a) $m=l$: alle Knoten bilden, auf die Kernoberfläche projiziert, Meridiane. Werden diese unter Konstanthaltung des Volumens auseinandergetrieben, so entsteht etwas Abgeplattetes (Fig. 1a).

b) $m=0$: alle Knoten bilden, auf die Kernoberfläche projiziert, Breitenkreise; wenn sich diese voneinander entfernen, entsteht etwas Verlängertes (Fig. 1b).

¹ RAINWATER, J.: Phys. Rev. **79**, 532 (1950).

² Eine Spinbahnpkopplung werde gegenwärtig der Einfachheit halber nicht angenommen. Bei der tatsächlichen Berechnung der KQM ist sie jedoch sehr wesentlich.

2. Deformation auf Grund der Knoten des radialen Teils der Eigenfunktionen:

Jede Art von Deformation bewirkt hier ein Zusammenrücken der radialen Knoten. *Die radialen Knoten wirken also immer einer Deformation entgegen* (Fig. 1c).

Im geschilderten Modell tragen alle Nukleonen im Kern unabhängig voneinander zur Deformation bei. Sie überlagern ihre Wirkungen, die sich, soweit sie durch die Winkelanteile der Eigenfunktionen beschrieben werden, je nach den Zuständen der einzelnen Nukleonen im Kern gegenseitig verstärken oder kompensieren können (siehe 1.), die sich aber *stets* gegenseitig unterstützen, soweit sie durch die radialen Anteile der Eigenfunktionen beschrieben werden (siehe 2.). Danach werden also in dieser Theorie große Kerne schwerer deformierbar sein als kleine. Wegen des Effektes der Winkelanteile geht in die Theorie der KQM sehr wesentlich die Nukleonenkonfiguration ein. Die Spinbahnkopplung ist daher unbedingt zu berücksichtigen.

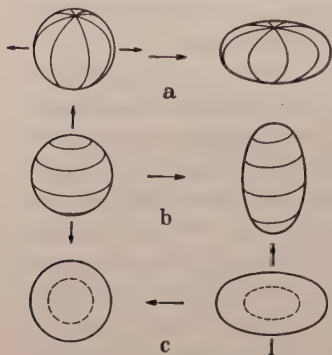


Fig. 1. Zur anschaulichen Deutung der Deformationen.

Die Methode zur Bestimmung der KQM besteht darin, das Minimum der Gesamtenergie E der Kerne in Abhängigkeit von der Nukleonenkonfiguration K und der Gestalt γ der Kerne aufzusuchen ($\gamma < 0$ abgeplatteter, $\gamma > 0$ verlängerter Kern):

$$E = E_K(\gamma); \quad \frac{\partial E_K(\gamma)}{\partial \gamma} = 0 \rightarrow \gamma = \gamma_K, \quad \text{Min}_K E_K(\gamma_K) \rightarrow K.$$

Für kleine γ gilt:

$$\left. \begin{aligned} E_K(\gamma) &= E_K^{(0)} + \gamma E_K^{(1)} + \gamma^2 E_K^{(2)} + \dots \\ \gamma_K &\approx -\frac{E_K^{(1)}}{2E_K^{(2)}}, \quad E_K(\gamma_K) \approx E_K^{(0)} - \frac{(E_K^{(1)})^2}{4E_K^{(2)}} \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

Es ist $E_K^{(2)} > 0$ praktisch unabhängig von der Nukleonenkonfiguration K , also folgt K aus

$$\text{Max}_K |E_K^{(1)}|;$$

daraus folgt dann γ und daraus wieder Q (s. Zitat 1, S. 593).

Um diesen Weg durchführen zu können, ist die Kenntnis von $E_K(\gamma)$ erforderlich. $E_K(\gamma)$ ist das Negative der Bindungsenergie eines Kerns mit der Deformation γ und der Nukleonenkonfiguration K . Die Bindungsenergie eines Kernes ist die Energie, die einem Kern zugeführt

werden muß, um ihn in lauter freie Teilchen aufzuspalten. — $E_K^{(0)}$ ist die Bindungsenergie eines kugelsymmetrischen Kerns, $(E_K^{(1)})^2/4E_K^{(2)}$ ist die Änderung der Bindungsenergie bei Deformation um $\gamma_K = -E_K^{(1)}/2E_K^{(2)}$. Um einen derartig deformierten Kern in seine Bestandteile zu zerlegen, kann man ihm erst einmal die Energie $(E_K^{(1)})^2/4E_K^{(2)}$ zuführen, um ihn kugelsymmetrisch zu machen, dann kann man ihn weiter zerlegen. Betrachten wir zunächst die Nukleonen in einem *vorgegebenen* Kasten der geschilderten Art, dann dient der genannte Energiebetrag zur Erhöhung der Energie dieser Nukleonen, die aber rein kinetische Energie ist, und sich somit *additiv* aus den Beiträgen aller Nukleonen im Kern zusammensetzt. Dann muß aber noch berücksichtigt werden, daß der Kasten, in dem sich die Nukleonen bewegen, selbst wieder durch die Nukleonen gebildet wird, demzufolge eine Oberflächenenergie resultierend aus den unabgesättigten Kernkräften der Nukleonen an der Oberfläche existiert. Ein Teil des genannten Energiebetrages dient also auch zur Änderung der Oberflächenenergie, und ein weiterer Teil dient zur Änderung der COULOMB-Energie, die gesondert zu berücksichtigen ist, da Protonen und Neutronen im gleichen Potentialkasten betrachtet werden. Sei $\Delta_\gamma A$ die Änderung einer Größe A bei Deformation um γ und ist weiter der Energieeigenwert eines Nukleons im Kern E_N , die Oberflächenenergie E_O , die COULOMB-Energie E_C , dann ist nach dem Gesagten die Änderung der Gesamtenergie E des Kerns bei Deformation um γ

$$\Delta_\gamma E = \sum_N \Delta_\gamma E_N + \Delta_\gamma E_O + \Delta_\gamma E_C,$$

wobei sich die Summation über *alle* Nukleonen im Kern erstreckt. Für kleine γ ergibt sich hieraus mit Gl. (1.1)

$$E_K^{(1)} = \sum_N E_N^{(1)}, \quad E_K^{(2)} = \sum_N E_N^{(2)} + E_O^{(2)} + E_C^{(2)}. \quad (1.2)$$

Für große Kerne gilt

$$E_K^{(2)} \approx \sum_N E_N^{(2)}, \quad (1.3)$$

d. h. die deformationsverhindernde Wirkung stammt wesentlich aus dem Zusammenrücken der radialen Knoten der Nukleoneneigenfunktionen im Gegensatz zur Theorie der Kernspaltung, bei der nur das Glied $E_O^{(2)} + E_C^{(2)}$ Bedeutung hat. Wie sich diese Diskrepanz auflöst, wird im nächsten Abschnitt dargelegt.

$1/E_K^{(2)}$ ist ein Maß für die Deformierbarkeit des Kerns. Sie ist in diesem Abschnitt im wesentlichen auf Grund der Unschärferelation, durch die die Wirkung der radialen Knoten abgeschätzt werden kann, verständlich:

Aus $p_x x \geq \hbar$, $p_y y \geq \hbar$, $p_z z \geq \hbar$ folgt für $x=y=b$, $z=a$, $ab^2=V=$
 Kastenvolumen = const, $\frac{a^2 - b^2}{a^2} = \gamma$, $a = V^{\frac{1}{3}}(1 - \gamma)^{-\frac{1}{3}}$, $b = V^{\frac{1}{3}}(1 - \gamma)^{\frac{1}{3}}$:

$$\begin{aligned} E(\gamma) &= E_{\text{kin}}(\gamma) = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2m V^{\frac{1}{3}}} [2(1 - \gamma)^{-\frac{1}{3}} + (1 - \gamma)^{\frac{1}{3}}] \\ &= \frac{3\hbar^2}{2m V^{\frac{1}{3}}} \left[1 + \frac{1}{9} \gamma^2 + \dots \right]. \end{aligned}$$

Würden wir eine Abschätzung für den ganzen Kern auf diese Weise machen, so folgte für große Kerne

$$E_K^{(2)} \approx \sum_N E_N^{(2)} = \frac{3\hbar^2}{2m V^{\frac{1}{3}}} \frac{A}{9}, \quad (1.4)$$

wobei A die Gesamtnukleonenzahl des betrachteten Kerns ist. *Wesentlich bei dieser Abschätzung ist, daß die einzelnen Teilchen im Kern wirklich als unabhängig angesehen werden dürfen.* Ein Maß für die Unabhängigkeit der Teilchen ist die mittlere Zahl der Stöße eines Teilchens mit anderen Teilchen beim Durchqueren des Kerns. Solange überhaupt keine Stöße auftreten, d. h. solange die mittlere freie Weglänge eines Nukleons im Kern wesentlich größer als der Kerndurchmesser ist, können die einzelnen Teilchen wirklich als unabhängig angesehen werden. Die oben angegebene Rechnungsweise ist dann sicher sinnvoll. Wenn aber Stöße auftreten, kann man nicht erwarten, daß man mit dem Modell vollkommen unabhängiger Teilchen in jedem Fall gute Ergebnisse gewinnt. Im folgenden Abschnitt soll der Einfluß der Stöße der Nukleonen im Kern auf die Deformierbarkeit eines Kerns diskutiert werden.

2. Die Deformierbarkeit eines Kernes bei Berücksichtigung der Stöße der Nukleonen innerhalb des Kerns.

Die Deformierbarkeit $1/E_K^{(2)}$ eines Kerns erwies sich im letzten Abschnitt wesentlich bedingt durch die Begrenzung der Bewegungsfreiheit eines Teilchens durch die Kernoberfläche. Sie war auf Grund der Unschärferelation verständlich. Es soll überlegt werden, in welcher Weise Stöße der Nukleonen im Kerninnern, d. h. also die Wechselwirkung der Nukleonen im Kerninnern die Deformierbarkeit ändern. Dazu betrachten wir der Einfachheit halber einen Rechteckkasten (Fig. 2), in dem sich die Nukleonen befinden. In diesem Rechteckkasten fliege ein Teilchen von unten nach oben. Erleidet es keinen Stoß, dann wird seine Bewegung durch die Kastenwand begrenzt. Es gilt dann etwa die obige Abschätzung mit der Unschärfereaktion für seine Energie. Erleidet es jedoch vor Erreichen der Kastenwand einen Stoß und wird dabei nicht gerade nach vorn gestreut, so wird seine Bewegung *nicht mehr* durch die

Kastenwand begrenzt. Man kann in diesem Falle die Kastenwand verschieben, ohne die Energie dieses Teilchens auf Grund der Unschärferelation zu ändern. Wir können daher die Stöße der Teilchen im Innern des Kerns bei der Berechnung der Deformierbarkeit sehr grob dadurch berücksichtigen, daß nur die Teilchen in Betracht gezogen werden, die beim Durchqueren des Kerns keinen Stoß mit Rückwärtsstreuung erlitten haben. Wegen der genäherten Symmetrie der Streuverteilung nach vorne und hinten ergibt sich die alleinige Berücksichtigung der Rückwärtsstreuung dadurch, daß jeweils nur jeder zweite Stoß gezählt wird¹. Ist q der Bruchteil der so definierten nicht stoßenden Teilchen, so steht in Gl. (1.4) statt A jetzt $A \cdot q < A$, d. h. die Deformierbarkeit ist durch die Stöße um einen Faktor $1/q$ vergrößert worden². Im folgenden wird es sich darum handeln, q zu berechnen und Folgerungen aus q für die KQM und für die Kernspaltung zu ziehen.



Fig. 2. Zum Einfluß der Stöße auf die Deformierbarkeit der Kerne.

a) Berechnung des Bruchteils q der Nukleonen, die beim Durchqueren des Kerns keinen Stoß mit Rückwärtsstreuung erleiden.

Ist λ die mittlere freie Weglänge eines Nukleons im Kern und ist d der Kerndurchmesser, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen beim Durchqueren des Kerns keinen Stoß erleidet $e^{-d/\lambda}$. Der Bruchteil q muß mit der doppelten freien Weglänge gebildet werden, also

$$q = e^{-d/2\lambda}. \quad (2.1)$$

λ berechnet sich klassisch aus dem Wirkungsquerschnitt σ und der Anzahl n der Nukleonen in der Volumeinheit zu

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}. \quad (2.2)$$

Berücksichtigt man aber das PAULI-Prinzip, so erhält man einen viel größeren Wert für λ . Betrachtet man die Nukleonen als ein FERMI-Gas, dann ergibt sich nach TOMONAGA³

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \left(\frac{E_{\max}}{kT} \right)^2 = \frac{1}{n\sigma_{\text{eff}}}. \quad (2.3)$$

Dabei ist E_{\max} (etwa 20 MeV) die FERMISCHE Grenzenenergie und kT ist die Anregungsenergie des Kerns. kT ist allerdings für nichtangeregte Kerne nicht Null, sondern beträgt auf Grund der Wechselwirkung

¹ Hier besteht allerdings eine gewisse Willkür; es mag genau so sinnvoll sein, nur jeden 3., 4. oder 5. Stoß zu berücksichtigen. Das Ergebnis hängt aber nicht davon ab.

² Berücksichtigt man noch die Oberflächenspannung und die COULOMB-Kraft, dann wird die Deformierbarkeit um weniger als $1/q$ vergrößert.

³ TOMONAGA: Z. Physik **110**, 573 (1938).

zwischen den Teilchen im Kern genähert 2 MeV, wie WATANABE¹ ausführte. Für nichtangeregte Kerne hat man daher

$$\lambda \approx \frac{100}{n \sigma}. \quad (2.4)$$

σ kann man dem Experiment entnehmen: bei einer Energie von $E = 2$ MeV ist σ angenähert $100 r_0^2$, $r_0 = 1,41 \cdot 10^{-13}$ cm. Außerdem gilt in diesem Bereich $\sigma \sim 1/E$, so daß für $E = 20$ MeV σ angenähert gleich $10 r_0^2$ ist. Diesen Werten entsprechen für nichtangeregte Kerne gemäß Gl. (2.3) und Gl. (2.4) effektive Wirkungsquerschnitte σ_{eff} der Größe r_0^2 und $r_0^2/10$. TOMONAGA² berechnete im nichtangeregten Fall für große Kerne einen effektiven Streuquerschnitt $\sigma_{\text{eff}} = r_0^2$, mit dem wir im folgenden rechnen wollen. Ist dann E_A die Anregungsenergie eines Kerns in MeV, so gilt also

$$\sigma_{\text{eff}} = \left(\frac{2 + E_A}{2} \right)^2 r_0^2. \quad (2.5)$$

Wegen

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} r_0^3 \approx 4 r_0^3$$

wird

$$\lambda \approx 4 \left(\frac{2}{2 + E_A} \right)^2 r_0. \quad (2.6)$$

Da noch

$$d = 2r_0 A^{\frac{1}{3}} = 12 r_0 \quad \text{für} \quad A = 216$$

ist, gilt für große Kerne

$$q = e^{-\frac{3}{2} \left(\frac{2 + E_A}{2} \right)^2} \quad (2.7)$$

b) Folgerungen für die Theorie der Kernspaltung und für die Theorie der Kernquadrupolmomente.

Bei der Kernspaltung hat man es mit angeregten Kernen zu tun. Die Anregungsenergie beträgt etwa 6 MeV. Aus Gl. (2.7) folgt hierfür

$$q = e^{-24} \approx 10^{-10}.$$

Es ist also

$$E_K^{(2)} = E_O^{(2)} + E_C^{(2)} + q \sum_N E_N^{(2)} \approx E_O^{(2)} + E_C^{(2)} \quad (2.8)$$

(denn es gilt

$$E_O^{(2)} + E_C^{(2)} \approx \frac{1}{30} \sum_N E_N^{(2)};$$

d. h. aber: bei der Kernspaltung wird die Deformierbarkeit eines Kerns nur durch die Oberflächenspannung und durch die COULOMB-Kraft beschrieben, genau wie dies in der BOHR-WHEELERSchen Theorie der Kernspaltung geschieht.

¹ WATANABE: Z. Physik **113**, 482 (1939).

² TOMONAGA: Z. Physik **110**, 573 (1938).

Für $E_A = 0$ wird

$$q = e^{-\frac{1}{2}},$$

d. h. für schwere Kerne wird die Deformierbarkeit des Kerns durch die Berücksichtigung der Stöße etwa um einen Faktor 4,5 größer¹. Auf die Größe der KQM hat dies jedoch keinen Einfluß, da ja auch die deformierende Wirkung der Nukleonen durch die Stöße herabgemindert wird.

Die Diskrepanz zwischen der Theorie der KQM und der Kernspaltung darf damit wohl als aufgeklärt und beseitigt angesehen werden.

Herrn Prof. HUND möchte ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit danken.

Frankfurt a. M., Institut für Theoretische Physik.

¹ Der Faktor ist nicht ganz ernst zu nehmen. Die angegebene Theorie trägt ja nur den Charakter einer groben Abschätzung, sie kann daher auch nur für grobe Effekte Gültigkeit beanspruchen.

Ein Beitrag zur Sekundärelektronenemission von Störstellenhalbleitern*.

Von

H. GOBRECHT und F. SPEER.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. Juni 1953.)

Es wird die Sekundärelektronenausbeute von vier Germaniumkristallen verschiedener Leitfähigkeit, verschiedenen Leitungstyps und mit verschiedenen Verunreinigungen in Abhängigkeit von der Energie der Primärelektronen gemessen. Bei einer um den Faktor $1,5 \cdot 10^3$ größeren Leitfähigkeit ist die Ausbeute um 7% höher und steigt bei den Zwischenwerten monoton an. Wir führen diese geringfügige, jedoch außerhalb der Fehlergrenzen liegende Ausbeutesteigerung auf die parallel zur Leitfähigkeit wachsende Störstellenkonzentration zurück; der allein auf Grund einer Ladungsträgerzunahme zu erwartende, umgekehrte Effekt einer Ausbeuteminderung wird offenbar überdeckt. Der Leitungstyp und die Art der Verunreinigungsmetalle sind hinsichtlich der Sekundärelektronenemission ohne Bedeutung.

Die Ergebnisse an den Germaniumkristallen werden durch Untersuchungen von Germanium- und Selaufdampfschichten mit und ohne Verunreinigung direkt oder indirekt bestätigt.

Schließlich werden aus Gründen der Vollständigkeit die nur teilweise bekannten Ausbeutekurven der vier für Germanium verwendeten Verunreinigungsmetalle, nämlich Gallium, Antimon, Thallium und Wismut, ebenfalls in Form von Überdampfschichten, angegeben.

1. Einleitung.

Angesichts des bedeutenden Einflusses der Störstellenverunreinigungen auf die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern erscheint die Frage interessant, ob auch die Sekundärelektronenemission (SE-Emission) vom Störstellengehalt meßbar beeinflusst wird.

Die Beantwortung dieser Frage kann einen Beitrag zum allgemeinen Problem der Mitwirkung des Gitters beim Elementarprozeß der SE-Emission liefern und dürfte auch für die Halbleiterphysik eine gewisse Bedeutung besitzen.

MAURER [1] hatte 1941 bei SE-Untersuchungen einiger Alkalihalogenide bestimmte Vorstellungen über die SE-Emission von Halbleitern gewonnen, die einen direkten Einfluß atomarer Störstellen auf die Auslösung der SE unwahrscheinlich machen. Die Bildungszentren für die SE sind nach MAURER die regulären Gitterbausteine. Daneben wird jedoch ein indirekter Einfluß der Störstellen durch Einfangen von SE oder durch Verringerung der Nachlieferungsschwierigkeiten von Elektronen an das entsprechende Energieband zugelassen. Für die

* Vorgetragen am 20. 9. 1953 auf der Herbsttagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften in Innsbruck.

Größe dieses Einflusses fehlt allerdings jeder auch nur größenordnungs-mäßige Wert.

Unsere Untersuchungen wurden im wesentlichen am Germanium, und zwar in Form kleiner Kristalle und in Form von Aufdampfschichten vorgenommen. Wie erst während der Messungen bekannt wurde, hatten JOHNSON und MCKAY [2] in einer kurzen Notiz bereits 1952 eine spezielle Frage in diesem Zusammenhang beantwortet. Sie untersuchten die SE-Emission einer Germanium-p-n-Verbindung von der p- und von der n-leitenden Seite aus und erhielten innerhalb von 2% völlige Übereinstimmung der Ausbeute und der Energieverteilung der SE. Diese Untersuchung ist von uns innerhalb eines weitergesteckten Rahmens unabhängig ebenfalls vorgenommen worden.

2. Apparatur.

Die Vorversuche mit räumlich getrennter Aufdampfvorrichtung befriedigten wegen des Transportes der Schichten durch die Luft im allgemeinen nicht die Forderung nach Reproduzierbarkeit der Ausbeuteergebnisse. Es wurde daher ein spezielles Versuchsrohr als Kombination von Aufdampf- und Ausbeutemeßrohr entwickelt. Fig. 1 zeigt schematisch das Elektronenstrahlssystem mit dem Kugelkäfig *K* und dem schwenkbaren Schicht- bzw. Probenträger *T*, der gegebenenfalls in der vertikalen Stellung von unten bedampft und in der horizontalen Lage innerhalb des Käfigs mit Elektronen beschossen werden kann. Die Bewegung erfolgt mittels eines Elektromagneten, der auf das kleine Eisengewicht *G* wirkt. Durch das Abwinkeln des Probenarms und den im Schnitt als Punkt erkennbaren Molybdändraht *D* wird erreicht, daß sich der Probenarm in beiden Stellungen im stabilen Gleichgewicht befindet. Diese Bauart hat den Vorteil, daß alle wesentlichen Justierungen außerhalb des Glasrohres sehr genau und unabhängig vom Einschmelzvorgang vorgenommen werden können. Eine kleine Klappe aus Molybdänblech *M*, die den Aufdampfkanal bis auf eine kleine Öffnung vom Durchmesser des Probenträgers vom Meßraum abtrennt, verhindert dort einen Metallniederschlag während des Aufdampfens. Im Aufdampfansatz befinden sich die beiden Einschmelzdrähte (4 mm \varnothing) zur Speisung des Verdampfungsstromleiters. Dieser besteht aus spektralreiner Kohle; er trägt in der Mitte senkrecht zu seiner Achse eine relativ große Bohrung, die das Verdampfungsgut aufnimmt und gleichzeitig den Kohlequerschnitt an dieser Stelle erheblich verkleinert. Für niedriger verdampfende Substanzen, bei denen nicht die Gefahr einer Legierungs-

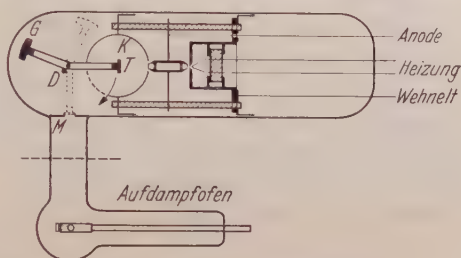


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

bildung mit Wolfram besteht, wurde ein winkelförmiges Stück Wolframfolie in einem zweiten Aufdampfansatz verwendet. Der Abstand zwischen dem Verdampfungssofen und dem schwenkbaren Schichtträger betrug etwa 8 cm. Dadurch wird die Wirkung der Wärmestrahlung vom Ofen her während des Aufdampfens soweit reduziert, daß nicht mehr mit schwer reproduzierbaren Strukturänderungen der Aufdampfschichten gerechnet zu werden braucht. Umgekehrt reichte die im Schichtträger absorbierte Strahlungswärme nach optischen Beobachtungen im allgemeinen zur Umwandlung der Aufdampfschichten in den metallischen Zustand aus.

Früher gemachte Beobachtungen von uns [3] mit dem Ziel einer möglichst hohen Absolutgenauigkeit der Ausbeutemessung wurden voll berücksichtigt. Insbesondere wurde die Absaugspannung für die SE so angelegt, daß Käfig und Anode Erdpotential, der Sekundärstrahler dagegen -40 V trugen. Das Vakuum wurde laufend mit einem Ionisationsmanometer kontrolliert und war während der Messungen stets besser als $0,5 \cdot 10^{-6}$ Torr.

3. Messungen.

Als Charakteristika eines Sekundärstrahlers stehen bekanntlich neben den jeweiligen Winkelverteilungen vor allem die SE-Ausbeute in Abhängigkeit von der Primärspannung und die Energieverteilung der SE zur Verfügung. Zur Beobachtung kleiner Unterschiede auf Grund einer verschiedenen Zusammensetzung des Sekundärstrahlers kommt nur die SE-Ausbeute in Frage, da die Energieverteilungen der SE der verschiedensten Stoffe nach KOLLATH [4] und RUDBERG [5] nur geringfügige Unterschiede aufweisen.

Der zur Erzielung eines extrem guten Vakuums und zur Erreichung wirklich reiner Oberflächen erforderliche hohe Entgasungszustand des Versuchsrohres und des Sekundärstrahlers, bzw. die hiermit verbundenen Ausheiztemperaturen schränken die für derartige Untersuchungen in kristalliner Form geeigneten Halbleiter stark ein, da im allgemeinen schon bei Einwirkung mittlerer Ausheiztemperaturen erhebliche Struktur- und Leitfähigkeitsänderungen des Halbleiters eintreten. Aus diesem Grunde wurde in erster Linie Germanium in Form von Kristallen und von Aufdampfschichten untersucht, wobei Aufdampfen und Ausbeutemessungen nach dem Vorbild von BRUINING und DE BOER [6] in demselben Untersuchungsgefäß im besten Hochvakuum vorgenommen wurden, ohne daß die Schichten in der Zwischenzeit aus diesem Vakuum entfernt zu werden brauchten. Mit dieser Methode konnten dann auch niedrig schmelzende Halbleiter, wie Bleisulfid und Selen, untersucht werden.

a) Bleisulfid (Vorversuche).

Ausgangspunkt der Halbleiteruntersuchungen bildeten natürliche Bleisulfidkristalle von verschiedenen Fundorten. Ihr unterschiedliches photoelektrisches Verhalten wird bekanntlich auf die je nach Fundort wechselnden, spektroskopisch nur in Einzelfällen nachweisbaren Verunreinigungen zurückgeführt, so daß sie für orientierende Messungen geeignet erschienen.

Die Aufdampfschichten ergaben überraschend verschiedene Ausbeutekurven, und es zeigte sich, daß der Schichtdickeneinfluß wesentlich stärker als ein eventuell von den Verunreinigungen stammender Einfluß war. Fig. 2 zeigt den Gang der Ausbeutekurve bei variiert Schichtdicke. Da eine entsprechend genaue Einhaltung der Schichtdicke auf mindestens $\pm 0,005 \text{ mg/cm}^2$ für orientierende Messungen zu unrationell war, wurden diese Versuche abgebrochen.

Wir sehen den Grund für dieses Verhalten in der sehr geringen Leitfähigkeit aufgedampfter PbS-Schichten, die zu Aufladungserscheinungen des emittierenden Sekundärstrahlers führen, wie wir sie in einem früheren Modellversuch studiert haben [3].

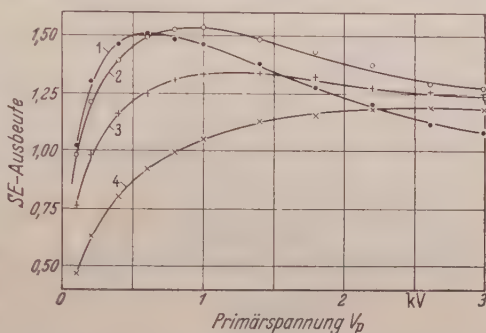


Fig. 2. Sekundärelektronen-Ausbeute von PbS- (Goslar) Aufdampfschichten; Parameter ist die Schichtdicke in mg/cm^2 : (1) 0,005, (2) 0,019, (3) 0,042, (4) 0,092. Unterlage: CrNi.

b) Germanium.

Unsere Messungen erstreckten sich zunächst auf verschiedene polykristalline Germaniumkristalle¹. Wir brachten sie auf eine flachzylindrische Form mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 0,5 mm. Sie wurden jeweils frisch geätzt und nach dem Festklemmen auf dem Probenträger *T* (Fig. 1) bei einer mittleren Temperatur von 450°C je etwa 50 Std im Hochvakuum ausgeheizt. Vorversuche hatten ergeben, daß diese Ausheizbedingung zur Erreichung eines reproduzierbaren Endzustandes der Ausbeutekurve ausreichte.

Trotzdem liegen die Kurven im Mittel erheblich höher als die von KOLLER und BURGESS [7] sowie die von JOHNSON und MCKAY [2] angegebenen Werte. Diese Diskrepanz erklärt sich zwanglos aus den bei den amerikanischen Autoren wesentlich höher getriebenen Ausheiz-

¹ Herrn Dr. HARTEN (AEG, Belecke) möchten wir für die freundliche Überlassung der Kristalle herzlich danken.

temperaturen; sie gingen mit 700 bis 800° C bis zur Rotglut der untersuchten Kristalle, riskierten dabei allerdings unseres Erachtens gewisse thermische Veränderungen des Halbleiters.

Die vier untersuchten Germaniumkristalle besaßen folgende von vornherein bekannte Eigenschaften:

1. Germanium mit Indiumzusatz, p-leitend, $\rho = 0,01 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.
2. Germanium mit Antimonzusatz, n-leitend, $\rho = 0,01 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.
3. Germanium mit Indiumzusatz, p-leitend, $\rho = 5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.
4. Germanium ohne Zusatz, n-leitend, $\rho = 15 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.

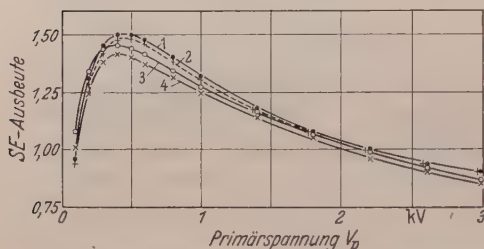


Fig. 3. Sekundärelektronen-Ausbeute von Germaniumkristallen: (1) Ge + In, p-leit. $0,01 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, (2) Ge + Sb, n-leit. $0,01 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, (3) Ge + In, p-leit. $5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, (4) Ge, rein, n-leit. $15 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.

Die Kurven selbst (Fig. 3) zeigen einen systematischen Gang mit dem spezifischen Widerstand derart, daß die höchsten Ausbeutewerte zu den kleinsten Widerständen gehören. Dieser Einfluß ist größer als der des Leitungstyps und des speziellen Verunreinigungsmetalls.

In einer zweiten Meßreihe bestimmten wir die SE-Aus-

beute von Aufdampfschichten aus reinem Germanium ($\rho = 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$) und von solchen mit kleinen Zusätzen bestimmter Verunreinigungsmetalle. Bekanntlich bewirken die Elemente der dritten Gruppe des Periodischen Systems in kristallinem Germanium eine Mangelleitung, und Verunreinigungen mit Elementen der fünften Gruppe eine von Elektronen getragene Überschubleitung. Entsprechend verwendeten wir als Zusatzmetalle für die Germanium-Aufdampfschichten Gallium und Thallium einerseits sowie Wismut und Antimon andererseits.

Fig. 4 zeigt die Ergebnisse für die im Hochvakuum übergedampften Proben. Etwa je 20 mg reinen Germaniums wurden mit geringen Mengen eines der vier genannten Verunreinigungsmetalle in einem Vakuumofen zu einem Verunreinigungsgehalt von etwa 10% zusammengeschmolzen; dieser noch erheblich zu hohe Verunreinigungsgehalt wurde dann in einem zweiten Schmelzprozeß, wieder mit einer entsprechenden Menge reinsten Germaniums, auf je 0,5% gebracht.

Bei diesem Vorgang geht infolge des relativ hohen Schmelzpunktes von Germanium (958°) ein Teil der Fremd Beimengungen verloren. Da auch beim eigentlichen Überdampfen auf den Schichtträger im Versuchsröhr ein weiterer Teil verloren geht, so ist bei den endgültigen Schichten sicher mit einer noch geringeren Endverunreinigung in der Größenordnung von 0,1% zu rechnen.

Bei genaueren Vergleichsmessungen dürften auch die Dampfdruckkurven der einzelnen Verunreinigungsmetalle eine gewisse Rolle spielen, da der Substanzverlust beim Umschmelzen und Überdampfen wesentlich von dem jeweiligen Dampfdruck abhängt.

Die über zwei bis drei unabhängige Aufdampf- messungengemittelten Ausbeutekurven zeigen nach beiden Richtungen hin Abweichungen von der Rein- substanzkurve. Gallium erhöht die Ausbeute um 3%, während Thallium und Antimon sie um je 11% und Wismut um 7% erniedrigen. Die maximalen Ausbeutequotienten gruppieren sich recht gut um die Literaturwerte [7], [2]. In Fig. 5 sind in besonders anschaulicher Weise alle maximalen Ausbeutewerte und die dazugehörigen Primärspannungen eingetragen. Die Größe der einzelnen Felder entspricht in jeder der beiden Koordinaten dem empirisch bestimmten mittleren Fehler. Je größer also ein Feld ist, desto größer war die Streuung der zugehörigen Meßwerte. Der Kreis 1 gibt den von KOLLER und BURGESS [7], Kreis 2 den von JOHNSON und MCKAY [2] veröffentlichten Wert wieder. Es sind auch die Fig. 3 entsprechenden Werte der Germaniumkristalle eingetragen.

c) Selen.

Bei der Untersuchung von über- gedampften Selschichten ergab sich eine Maximalausbeute des reinen Selen von $\delta = 1,38$ (Fig. 6). Die mit Halogenzusatz versehenen Schichten liegen mit den Ausbeute- werten $\delta = 1,43$ (Br) und $\delta = 1,45$ (Cl) so dicht zusammen, daß sie als nicht aufgelöst bezeichnet werden müssen. Ihre gemeinsame mittlere

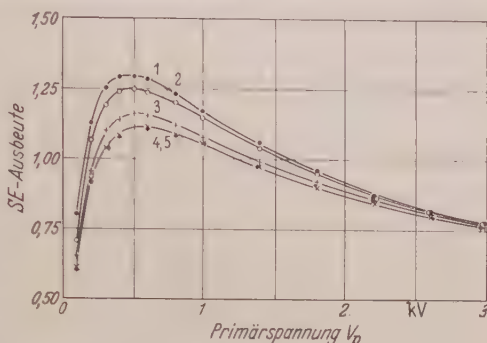


Fig. 4. Sekundärelektronen-Ausbeute von Germanium-Aufdampfschichten mit Verunreinigungen von je etwa 0,1%: (1) Ge+Ga, (2) Ge, rein, (3) Ge+Bi, (4) Ge+Tl, (5) Ge+Sb; (4) und (5) zusammenfallend.

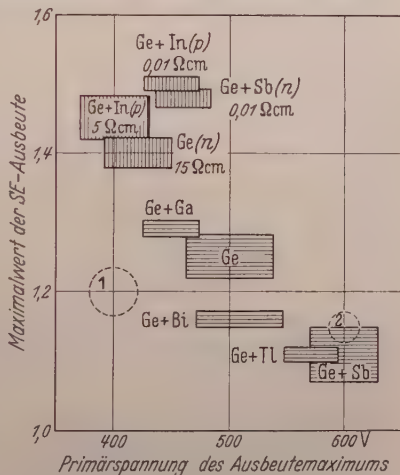


Fig. 5. Die Maximalwerte der Sekundärelektronen-Ausbeute von kristallinem Ge (senkrecht schraffiert) und von aufgedampftem Ge (waagrecht schraffiert). Maximale Sekundärelektronen-Ausbeute von Ge nach KOLLER und BURGESS ① und nach JOHNSON und MCKAY ②.

Abweichung von dem Wert für reines Selen beträgt etwa 4% und liegt damit außerhalb der maximalen Fehlergrenze von 1,4%. Der Halogenzusatz betrug je 0,03%. Die Ausbeutekurven streuten, abgesehen von extrem dünnen Schichten, auch bei veränderter Schichtdicke nicht

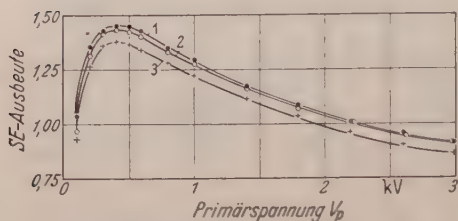


Fig. 6. Sekundärelektronen-Ausbeute von Selen (im Hochvakuum übergedampft): (1) Se + 0,03% Cl, (2) Se + 0,03% Br, (3) Se, rein.

stärker und stimmen mit einem Teil der von WOLFF [8] angegebenen Ausbeutewerte gut überein.

d) Die Metalle Gallium, Wismut, Antimon und Thallium.

Im Zusammenhang mit den Messungen an den Germanium-aufdampfschichten schien es wertvoll, auch die Ausbeute-

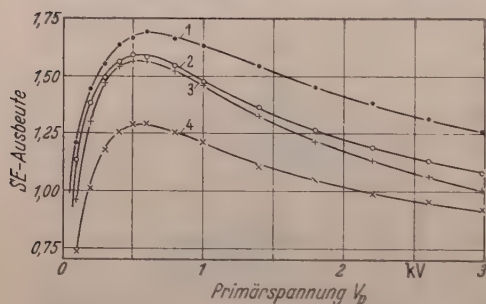


Fig. 7. Sekundärelektronen-Ausbeute von Aufdampfschichten der für Ge verwendeten Verunreinigungselemente: (1) Thallium, (2) Wismut, (3) Gallium, (4) Antimon.

kurven der Verunreinigungsmetalle zu bestimmen, da dies bisher nur unvollständig geschehen ist.

Gallium und Wismut wurden 1951 von BROPHY [9] in einem anderen Zusammenhang (und wohl auch zur Umgehung der Entgasungsschwierigkeiten) in der flüssigen Phase untersucht; über Antimon findet sich lediglich in einem Diagramm von MCKAY [10] ein Hinweis ohne Quellenangabe auf einen maximalen Ausbeutequotienten von $\delta = 1,6$, während Thallium bisher unseres Wissens noch nicht untersucht worden ist.

In Fig. 7 sind die Ausbeutekurven der vier Metalle auf Grund unserer Messungen

zusammengestellt. Es handelt sich in allen Fällen um Schichten, die im Hochvakuum übergedampft worden sind. Bemerkenswert ist die hohe Ausbeute von Thallium, die sogar die von Platin übertrifft.

Während mit den Ergebnissen von BROPHY gute Übereinstimmung festzustellen ist, liegt die Maximalausbeute von Antimon mit 1,29 ganz erheblich unter dem bei MCKAY eingetragenen Wert von 1,6.

Bei fraktionierter Aufdampfung ergab sich zu höheren Schichtdicken zum Teil ein ähnlicher Gang des Ausbeuteverlaufes, wie wir es bei PbS (Fig. 2) beobachtet haben. Auch hier sind im Gegensatz zu Germanium und Selen relativ hohe Schichtwiderstände in der mikrokristallinen Phase anzunehmen. Wir wählten als Bezugswert eine Schichtdicke von

etwa 2000 Å, soweit dieser Wert durch Mikrowägung abzuschätzen ist. Die mittleren Fehler sind aus diesem Grunde höher anzusetzen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Sekundärstrahler	$V_p(1)_I$	δ_{\max}	$V_{p\max}$	$V_p(1)_{II}$	Zahl der Messungen	Fehler $\pm \%$
<i>A) Germanium</i>						
1. Kristallin						
rein, <i>n</i> -leit., 15 Ohm cm .	100	1,40	420	2000	9	1,4
+ In, <i>p</i> -leit., 5 Ohm cm .	80	1,45	400	2100	9	2,1
+ Sb, <i>n</i> -leit., 0,01 Ohm cm	100	1,48	460	2200	3	0,8
+ In, <i>p</i> -leit., 0,01 Ohm cm	100	1,50	450	2200	4	0,7
2. Aufdampfschichten						
Ge, rein	180	1,25	500	1550	2	2,4
Ge + Ga Zusätze je etwa 0,1%	150	1,29	450	1600	3	0,8
Ge + Bi	220	1,16	510	1350	2	0,9
Ge + Sb	260	1,11	600	1250	3	3,6
Ge + Tl	260	1,11	570	1250	3	0,9
<i>B) Verunreinigungsmetalle</i>						
Aufdampfschichten						
Thallium 99,25%	50	1,68	620	—	2	≈ 5
Wismut 99,9%	80	1,59	550	—	4	≈ 5
Gallium 99,9%	110	1,56	530	3000	3	≈ 5
Antimon etwa 99%	190	1,29	580	2100	4	2,3
<i>C) Selen</i>						
Aufdampfschichten						
Se, rein	100	1,38	400	2000	3	0,7
Se + 0,03% Br	100	1,43	430	2200	2	0,7
Se + 0,03% Cl	100	1,45	430	2250	2	1,4

4. Ergebnistabelle.

Zur Charakterisierung eines Sekundärstrahlers wird im allgemeinen lediglich die maximale Ausbeute und die zu dieser gehörige Primärspannung $V_{p\max}$ angegeben. Dies ist nach der von BAROODY [11] erkannten Tatsache, daß sich alle Ausbeutekurven einem gemeinsamen, auch theoretisch begründeten Kurvenzug in den Koordinateneinheiten $[\delta_{\max}]$ und $[V_{p\max}]$ unterordnen lassen, durchaus zulässig.

Wie wir früher bei der allgemeinen Behandlung der Ausbeutemessung und der hierbei auftretenden Fehlerströme [3] gesehen haben, ist es zweckmäßig, darüber hinaus auch die beiden Primärspannungen anzugeben, bei denen die Ausbeute von niedrigen Primärspannungen kommend das erste und zweite mal genau gleich 1 wird: $V_p(1)_I$ und $V_p(1)_{II}$. Diese Schnittpunkte sind auch graphisch genauer zu bestimmen als die flachen Kuppen der Maximalwerte und sind daher zur Beobachtung

und Charakterisierung kleiner Ausbeutedifferenzen, eventuell in Verbindung mit einer Nullmethode, besonders wertvoll.

Die letzte Spalte der Tabelle 1 gibt die auf Grund der Zahl der unabhängigen Messungen (vorhergehende Spalte) und der beobachteten Streuung errechneten mittleren Fehler wieder.

Bei den Metallen Thallium, Wismut und Gallium konnte der Fehler aus den unter 3d genannten Gründen nur roh abgeschätzt werden.

5. Diskussion.

Die Auswahl der Germaniumkristalle läßt offenbar bei hinreichender Meßgenauigkeit die Entscheidung zwischen den drei folgenden Alternativen zu: Die Verschiedenheit der Ausbeutekurven beruht 1. auf der unterschiedlichen Leitfähigkeit, 2. auf dem verschiedenen Leitungstyp (*n*- oder *p*-Leitung) oder 3. auf der Verschiedenheit bzw. dem Fehlen des jeweiligen Verunreinigungsmetalls.

Ein klarer Zusammenhang ergibt sich nur bei Annahme der ersten Möglichkeit. Die Ausbeute nimmt bei einer Steigerung der Leitfähigkeit um den Faktor $1,5 \times 10^3$ um etwa 7% zu.

Nun bestehen noch die beiden grundsätzlichen Möglichkeiten, daß entweder die erhöhte Ladungsträgerkonzentration oder (da die Temperatur stets konstant war) die gleichzeitig erhöhte Störstellenkonzentration für die erhöhte Ausbeute verantwortlich ist.

Eine Erhöhung der Ladungsträgerzahl allein sollte wegen der schnelleren Dissipation und Absorption der Primärenergie eine ausbeutemindernde Wirkung haben. In der Tat beobachteten JOHNSON und MCKAY [2] bei einer Temperaturerhöhung auf 600° C eine Abnahme der SE-Ausbeute von Germanium um 2%. Eine Temperaturerhöhung bewirkt aber bekanntlich bei konstanter Störstellenkonzentration eine Erhöhung der Ladungsträgerzahl infolge thermischer Dissoziation.

Da nach unseren Beobachtungen die Ausbeute mit steigender Leitfähigkeit zunimmt, müssen wir daraus schließen, daß die Erhöhung der Störstellenkonzentration den Ladungsträgereffekt überwiegt.

Die Aufdampfmessungen sind als Ergänzung der Kristalluntersuchungen aufzufassen. Die mikrokristalline Struktur der Aufdampfschichten verhindert die Ausbildung eines bestimmten Leitungstyps. Der spezifische elektrische Schichtwiderstand ist nach unseren Messungen mindestens zwei Zehnerpotenzen höher als der spezifische Widerstand des kristallinen Ausgangsmaterials, und schließlich kann auch der Störstellengehalt der Überdampfschichten selbst bei genau bekannter Ausgangskonzentration nach dem Überdampfen nicht mehr exakt angegeben werden.

Trotz dieser Einschränkungen sind auch diese Messungen nicht wertlos. Einmal liefern sie, wenn man ihren Mittelwert betrachtet, eine viel

genauere Absolutausbeute als die nur mit Schwierigkeiten zu entgasenden Kristalle, und zweitens ist auch hier ein gewisser systematischer Gang des Ausbeuteverlaufes zu erkennen. Bei gleicher Ausgangskonzentration der Verunreinigungsmetalle (0,5%) wird nämlich infolge der Umschmelzungen und beim Überdampfen um so mehr für die zu untersuchende Aufdampfschicht verlorengehen, je niedriger der Siedepunkt des betreffenden Zusatzmetalles liegt.

Die Siedepunkte im Vakuum bilden nun folgende Reihenfolge: Gallium (über 1000°), Wismut (900°), Thallium (818°) und Antimon (670°). In genau der gleichen Reihenfolge liegen aber auch die Maximalausbeuten der verunreinigten Germanium-Aufdampfschichten. Wir können also feststellen, daß die Ausbeute um so höher ist, je weniger flüchtig das Verunreinigungsmetall und je höher aus diesem Grunde die Störstellenkonzentration der Aufdampfschichten ist.

In dieser Reihe gibt es allerdings eine schwerwiegende Ausnahme: Die Kurve des reinen Germaniums, aus dem alle anderen Aufdampfproben durch Zusätze hervorgehen. Wenn wir die Störstellenkonzentration für den Gang der Ausbeutekurven verantwortlich machen wollen, dann müßten wir die Kurve des reinen Germaniums als niedrigste erwarten.

Wir führen die beobachtete Abweichung auf unbekannte Verunreinigungen zurück, geben jedoch zu, daß die Beweiskraft dieser Meßreihe allein für unsere Hypothese — Abhängigkeit der Ausbeute von der Störstellenkonzentration — vorsichtig beurteilt werden muß.

Nun liegen über die Halbleitereigenschaften von Germanium eine Reihe von Beobachtungen vor, die in diesem Zusammenhang von großem Interesse sind.

Zunächst haben AIGRAIN, DUGAS und ETZEL [12] festgestellt, daß sich auf der freien Oberfläche n -leitender Germaniumkristalle wahrscheinlich beim Ätzen oder durch Sauerstoffadsorption sehr dünne p -leitende Schichten ausbilden, die zur Existenz von elektrischen Doppelschichten führen können. Sollten sich wirklich solche Schichten in ausreichender Dicke ausbilden, so würden sie die Unterscheidung von n - und p -leitenden Kristallen hinsichtlich der SE-Emission fragwürdig machen, und die Feststellung, daß zwischen n - und p -Leitern keine systematischen Ausbeuteänderungen auftreten, wäre trivial.

Nach den gleichen Autoren [12] ist die Anregungsenergie zum Anheben eines Elektrons ins Leitfähigkeitsband unabhängig von der Natur der Störstelle und lediglich durch eine COULOMBSche Wechselwirkung, d.h. durch die DK des Halbleiters bedingt. Unsere Beobachtung, daß die Änderung der Ausbeute nicht durch die Natur, sondern die Konzentration der Störstellen bestimmt wird, steht hiermit im Einklang.

Ferner haben HUNG und JONSON [13] auf Grund von Widerstandsmessungen bei niedriger Temperatur erkannt, daß sich in einem Germaniumkristall stets Akzeptor- und Donatorstörstellen gleichzeitig befinden. Die Zahl der Störstellen ist also im allgemeinen größer als die der Ladungsträger, die die Leitfähigkeit des Kristalls bestimmen. Bei einem n -Leiter gilt z.B. $N_n > N_p$ (N = Zahl der Störstellen); die Zahl der Ladungsträger ist dann durch die Differenz $N_n - N_p$ gegeben, während die Gesamtzahl der Störstellen um $2N_p$ größer, nämlich $N_n + N_p$ ist.

Andererseits dürfen wir nicht verkennen, daß die Verhältnisse hierdurch etwas kompliziert werden. Es ist nämlich die höchste Leitfähigkeit nicht mehr notwendig mit der höchsten Störstellenkonzentration verknüpft, da mit der Differenz $N_n - N_p$ über die Absolutwerte von N_n und N_p nichts ausgesagt wird. Aber es ist wohl gerechtfertigt, bei bewußt „verunreinigten“ Kristallen eine Proportionalität von Leitfähigkeit und Störstellenkonzentration anzunehmen; das bedeutet in dem genannten Beispiel $N_n \gg N_p$.

Schließlich wollen wir noch eine Untersuchung der optischen Durchlässigkeit von Germaniumkristallen im Infrarot anführen, die FAN und BECKER [14] durchgeführt haben. Germanium besitzt an eine scharfe Absorptionskante bei $1,7\mu$ anschließend ein etwa 10μ breites Durchlässigkeitsgebiet, dessen Absorptionskoeffizient wie die SE-Ausbeute nur von der spezifischen Leitfähigkeit, nicht aber vom Leitungstyp oder der Störstellennatur abhängt. Und zwar steigt der Absorptionskoeffizient mit der Leitfähigkeit stark an. Dieser Anstieg ist jedoch viel stärker, als es die klassische Theorie der Absorption durch freie Ladungsträger erwarten läßt. Auch die genannten Autoren kommen daher zu dem Schluß, daß die Störstellenkonzentration eine wichtige, in diesem Zusammenhang allerdings noch ungeklärte Rolle spielt.

Es deutet also alles darauf hin, daß unsere Ergebnisse die Abhängigkeit der SE-Ausbeute von der Konzentration der Störstellen wiedergeben. Völlig gleichgültig ist offenbar die Natur der einbaufähigen Störstellen und die Art der von ihnen infolge thermischer Anregung an das Leitfähigkeitsband abgegebenen Ladungsträger. Da bei zunehmender Ladungsträgerzahl allein eine abnehmende Ausbeute erwartet werden muß, jedoch der entgegengesetzte Effekt beobachtet wurde, dürfte dieser Einfluß von dem der Störstellenkonzentration unterdrückt werden.

Nach MAURER [1] haben wir uns den Einfluß der Störstellen nicht so vorzustellen, daß sie als Zentren mit besonders hoher SE-Angabe wirken (dazu ist ihre Konzentration selbst in extremen Fällen zu gering), sondern mehr indirekt durch Verringerung der Nachlieferungsschwierigkeiten für Elektronen ins Leitfähigkeitsband bzw. für Löcher ins Valenzband. Und zwar erfolgt dieser Störstelleneinfluß in gleichem Maße für Überschuß- und Mangelhalbleiter.

Diese Folgerung ist insofern interessant, als die beim Elementarakt der SE-Emission umgesetzte Energie von etwa 25 eV um mehr als eine Zehnerpotenz größer ist als die im Energieschema des Germaniumkristalls auftretenden Energiedifferenzen von etwa 0,7 eV. Man würde also aus energetischen Gründen einen merklichen Einfluß der Störstellen auf die SE-Ausbeute zunächst nicht vermuten.

Dieser Widerspruch dürfte sich dadurch erklären lassen, daß Vielfachstöße der Primär- und Sekundärelektronen die Wirkung der geringen Störstellenkonzentration mindestens teilweise kompensieren werden; denn mit der Stoßzahl wächst die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung zwischen Primär- und Sekundärelektronen einerseits und den Störzentren andererseits.

Zu den Ausbeutekurven der Verunreinigungsmetalle ist lediglich zu erwähnen, daß der von uns für Antimon gefundene Maximalwert $1,29 \pm 2,3\%$ auf Grund des von BECKER [15] mit 4,0 eV angegebenen Wertes der Austrittsarbeit erheblich besser auf der von MCKAY [10] zusammengestellten empirischen Graden liegt, die die maximale Ausbeute der Elemente mit ihrer Austrittsarbeit verknüpft, als der bei MCKAY angegebene.

Bei den Selen-Überdampfschichten erkennt man die gleiche Tendenz wie bei Germanium, eine Erhöhung der Ausbeute mit dem Anwachsen der durch den Halogenzusatz verursachten Gitterstörstellen. Auch hier ist offenbar der Einfluß der Störstellenzunahme größer als die Wirkung der gleichzeitig wachsenden Ladungsträgerkonzentration.

Da bei den Selenproben wegen des niedrigeren Schmelzpunktes der Halogenzusatz sehr viel genauer auf einheitlicher Höhe gehalten werden konnte, und da infolge exakt gleicher Aufdampfzeiten auch der durch die Ofentemperatur bedingte Temperungszustand bei den verschiedenen Messungen recht gut übereinstimmte, sind im Falle von Selen die Aufdampfschichten bezüglich ihrer Störstellenkonzentration besser vergleichbar als bei Germanium.

Zwischen unseren Selenproben mit Halogenzusatz und den von WOLFF [8] untersuchten, außerhalb aufgestäubten, reinen Selenschichten besteht eine ausgezeichnete, zum Teil zufällige Übereinstimmung. Die kleinen Unterschiede im Vergleich zu unseren Ergebnissen führen wir auf eine bei Selen offenbar nur wenig ins Gewicht fallende Gasadsorption zurück, da die Schichten bei WOLFF durch die Luft transportiert worden sind.

Wir möchten das Hauptergebnis unserer Untersuchungen noch einmal kurz so zusammenfassen, daß die SE-Ausbeute von Störstellenhalbleitern in geringem, aber nachweisbarem Umfang von der Störstellen-

konzentration beeinflußt wird. Der Leitungstyp und die Art der die Leitfähigkeit beeinflussenden Störstellen sind hinsichtlich der SE-Emission zumindest bei Germanium und Selen ohne Bedeutung.

Literatur.

- [1] MAURER, G.: Z. Physik **118**, 122 (1941). — [2] JOHNSON, J. B., and K. G. MCKAY: Phys. Rev. **85**, 390 (1952). — [3] GOBRECHT, H., u. F. SPEER: Z. Physik **135**, 331 (1953). — [4] KOLLATH, R.: Z. techn. Phys. **21**, 328 (1940). — [5] RUDBERG, E.: Phys. Rev. **50**, 138 (1936). — [6] BRUINING, H., u. J. H. DE BOER: Physica, Haag **5**, 17 (1938). — [7] KOLLER, L. R., and J. S. BURGESS: Phys. Rev. **70**, 571 (1946). — [8] WOLFF, H.: Ann. Phys. **39**, 591 (1941). — [9] BROPHY, J. J.: Phys. Rev. **83**, 534 (1951). — [10] MCKAY, K. G.: Adv. Electronics **1** (1948). — [11] BAROODY, E. M.: Phys. Rev. **78**, 780 (1950). — [12] AIGRAIN, P. R., C. R. DUGAS and H. W. ETZEL: Semiconducting Materials. London 1951. — [13] HUNG, C. S., and V. A. JOHNSON: Phys. Rev. **79**, 535 (1950). — [14] FAN, H. Y., and M. BECKER: Semiconducting Materials. London 1951. — [15] BECKER, J. A.: Rev. Mod. Physics **7**, 95 (1935).

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Universität.

Kristallhyperfeinstruktur im Spektrum von Praseodymsalzen.

Von

A. M. und K. H. HELLWEGE*.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 20. Mai 1953.)

Es werden mehrere Fälle von Kristallhyperfeinstruktur (KHFS) verglichen. Die KHFS hängt ab von den Kristallquantenzahlen der Elektronenterme und ist stark abhängig vom Präparat, speziell von der Verunreinigung mit anderen Seltenen Erden. Sie wird vorläufig auf die Wechselwirkung mehrerer Praseodymionen zurückgeführt.

1. In den Absorptionsspektren kristalliner Salze der Seltenen Erden (SE) beobachtet man bei genügend tiefer Temperatur eine feine Struktur mancher reiner Elektronensprunglinien, die ihrem Erscheinungsbild nach zunächst [1] als „Hyperfeinstruktur“, später [2], [3] genauer als „Kristallhyperfeinstruktur“ (KHFS) bezeichnet worden ist. Besonders deutlich erscheint die KHFS in den Spektren der Praseodymsalze, also gerade bei demjenigen SE-Ion, dessen 4f-Elektronen besonders stark vom Kristallgitter beeinflußt werden [3], [4]. Diese Tatsache gibt den ersten Hinweis darauf, daß es sich bei der KHFS um einen Kristallgittereffekt handelt. Fig. 1 zeigt als Beispiel die ausgeprägte KHFS an 6 Linien des Pr-Bromats, Fig. 2 den einzigen bekannten Fall von (kaum sichtbarer) KHFS an einer Linie des nur sehr schwach mit dem Gitter gekoppelten Europiumions [4], [5]. Aus den Figuren geht hervor, daß jede Linie aus mehreren Komponenten besteht, deren Abstände von der Größenordnung $0,1 \rightarrow 1,0 \text{ cm}^{-1}$ sind, also sehr viel kleiner als die Linienabstände selbst, deren Größenordnung $10 \rightarrow 100 \text{ cm}^{-1}$ ist.

2. Im folgenden wird die KHFS im Spektrum der trigonalen Pr-Doppelnitrate mit Zn und Mg näher untersucht. Die Bezeichnung der einzelnen Linien wird dabei aus früheren Arbeiten [7], [8], [9] übernommen.

Die Komponenten der KHFS sind polarisiert. Deshalb lassen sich mit polarisiertem Licht noch Linien trennen, die so eng benachbart sind, daß sie selbst bei den tiefsten Temperaturen in natürlichem Licht nicht getrennt werden könnten. In den Figuren sind deshalb stets das ordentliche ($\odot \perp X$, $\otimes \perp X$, X = Kristallachse) oder außerordentliche ($\odot \perp X$,

* Anschrift: Darmstadt, Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule.

($E \parallel X$) Spektrum oder beide Spektren wiedergegeben. Die benutzte Versuchsanordnung ist die früher beschriebene [6].

In vielen Fällen erscheint die KHFS gegliedert in eine enge zentrale Struktur und einige weiter entfernt liegende Satelliten, wie sich das besonders deutlich an Fig. 5 zeigt, aber auch an den Fig. 1, 3 und 6 zu erkennen ist. Die Komponenten der zentralen Struktur sind nicht getrennt, sondern nur an ihrer Polarisation, d.h. an ihrer verschiedenen Intensität im o. und a. o. Spektrum zu unterscheiden. Ob dieser Gliederung eine physikalische Bedeutung zukommt, steht noch dahin.

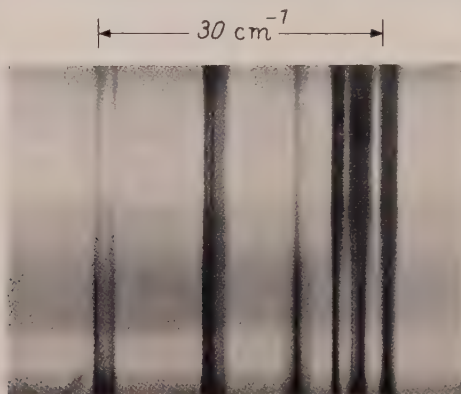


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. Reinstes $\text{Pr}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $T = 14^\circ \text{K}$, Schichtdicke $d = 0,21 \text{ mm}$. Erstgelbe Liniengruppe ($^3H_4 \rightarrow ^1D_2?$). Ordentliches (unten) und außerordentliches (oben) Spektrum überdecken sich in der Mitte etwas. Photographisches Positiv. Die KHFS der 6 Linien verschwindet, wenn 10% Pr durch La ersetzt werden.

Fig. 2. $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $T = 290^\circ \text{K}$. Schwacher Begleiter neben einer Linie des Übergangs $^7F_0 \rightarrow ^6D_2$. Aufnahme von Joos und HELLWEGE [5]. Photographisches Positiv.

Die Anzahl der KHFS-Komponenten ist bei den einzelnen Linien verschieden groß.

Zum Beispiel hat im PrMg-Nitrat die Linie $I\ ^3H_4(\mu = \pm 1) \rightarrow a\ ^3P_0(\mu = 0)$ einen Satelliten und eine zentrale Struktur aus (mindestens) zwei Komponenten ungleicher Intensität, insgesamt also (mindestens) drei Komponenten, vgl. Fig. 3 a. Genau das gleiche gilt für die ebenfalls in Fig. 3 a wiedergegebene Linie $I\ ^3H_4(\mu = \pm 1) \rightarrow a\ ^3P_1(\mu = 0)$, also eine Linie mit gleichem Ausgangsterm und gleichem $\Delta\mu$. Auf die Bedeutung dieser Tatsache kommen wir unter Ziffer 5 zurück.

Die ebenfalls vom gleichen Term ausgehende Linie $I\ ^3H_4(\mu = \pm 1) \rightarrow a\ ^1D_2(\mu = \pm 1)$ des gleichen Salzes dagegen hat mindestens 6 Komponenten, wovon 4 Satelliten und mindestens zwei in der Zentralstruktur, vgl. Fig. 5 a.

Ersetzt man im Kristallgitter das Mg durch Zn, d.h. geht man vom PrMg-Nitrat zum isomorphen PrZn-Nitrat über, so erhält man ein etwas anderes Bild der KHFS: die Satelliten sind im Verhältnis zur

Zentralstruktur intensiver als im PrMg-Nitrat, und außerdem scheint ihnen eine Art Kontinuum unterlagert zu sein, vgl. Fig. 3 b und Fig. 4. Die Anzahl der Satelliten (und auch wohl die Gesamtzahl aller Komponenten) ist dagegen in beiden Salzen dieselbe. Wie zu erwarten, hängt also die Komponentenzahl von der Symmetrie, die Komponentenlage und -breite dagegen von den speziellen Parametern des Kristallgitters ab.

3. Eine weitere Variation des Kristallgitters ergibt sich aus der natürlichen Verunreinigung der untersuchten Pr-Präparate mit anderen



Fig. 3 a. PrMg.

$$I^3H_4 \rightarrow a^3P_0$$

$$\mu = \pm 1 \rightarrow \mu = 0$$

$$I^3H_4 \rightarrow a^3P_1$$

$$\mu = \pm 1 \rightarrow \mu = 0$$



Fig. 3 b. PrZn.



Fig. 4.

Fig. 3 a. u. b. Man vergleiche übereinander: Zwei ähnliche Übergänge im gleichen Kristall; nebeneinander: denselben Übergang in zwei ähnlichen Kristallen. Links $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, Präparat 8 mit $\sim 1\%$ Nd, $d = 2,6 \text{ mm}$. Rechts $\text{Pr}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, Präparat 5 mit $\sim 1\%$ Nd, $d = 2,1 \text{ mm}$. Bei allen Aufnahmen $T = 14^\circ \text{K}$ und $\mathcal{E} \perp X$, $\mathcal{E} \perp X$ (nur die stärkste Komponente greift schwach in das nicht wiedergegebene Spektrum $\mathcal{E} \perp X$, $\mathcal{E} \parallel X$ durch). Frequenz wächst nach rechts.

Fig. 4. Man vergleiche ähnliche Übergänge im gleichen Kristall: $I^3H_4 \rightarrow b^3P_1$, $\mu = \pm 1 \rightarrow \mu = \pm 1$ (oben) und $I^3H_4 \rightarrow a^3D_2$, $\mu = \pm 1 \rightarrow \mu = \pm 1$ (unten) in PrZn-Nitrat, Präparat 5 mit $\sim 1\%$ Nd, $d = 6,6 \text{ mm}$, $\mathcal{E} \perp X$, $\mathcal{E} \parallel X$. $T = 14^\circ \text{K}$. Im nicht wiedergegebenen Spektrum $\mathcal{E} \perp X$, $\mathcal{E} \perp X$ erscheint eine Linie mittlerer Intensität, die beim Übergang nach b^3P_1 nicht, beim Übergang nach a^3D_2 wahrscheinlich nicht mit der stärksten Linie im Spektrum $\mathcal{E} \perp X$, $\mathcal{E} \parallel X$ zusammenfällt und auf jeder Seite noch 1 bis 2 sehr schwache Begleiter hat. Frequenz wächst nach rechts.

SE, vor allem Cer-Erden. Auch „spektroskopisch reine“ Präparate, d. h. solche, die bei den verfügbaren Schichtdicken keine Absorptionslinien anderer SE zeigen, können noch unter der Nachweisgrenze liegende Beimengungen oder aber farblose La- und Ce-Ionen enthalten. Tatsächlich hängt auch die KHFS vom Präparat ab. Wir haben deshalb künstlich mit Nd verunreinigte Kristalle untersucht. Einige typische Ergebnisse sind in den Fig. 5 und 6 dargestellt.

Die Prozentangaben bedeuten Atomprocente Nd in der angesetzten Mutterlauge. Da beim Kristallwachstum jedoch Pr bevorzugt eingebaut wird (Reinigungsmethode!), ist die Nd-Konzentration in den Kristallen in unbekanntem Maß geringer als angegeben. Als qualitatives Maß für den Nd-Gehalt wurde die Absorption in der Absorptionsbande D angesehen.

In den Spektren verhältnismäßig reiner Präparate ($\text{Nd} < 1\%$) haben alle Elektronensprunglinien eine deutlich sichtbare KHFS. Bei steigendem Nd-Gehalt (1 bis 10%) verschwinden die Satelliten, während

die zentrale Struktur deutlich sichtbar bleibt. Das bleibt auch bei weiterer Steigerung des Nd-Gehaltes bis zu 15% so, doch ändern sich hier Intensität und Lage der zentralen Komponenten ebenfalls, vgl. z.B. Fig. 6 unten, wo die bei niedriger Nd-Konzentration unaufgelösten Komponenten getrennt und gleich intensiv erscheinen. Die Störung des Gitters durch Verunreinigung scheint also die Ausbildung der Satelliten

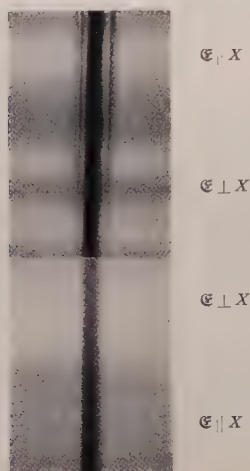


Fig. 5.

Fig. 5. Einfluß des Reinheitsgrades. Übergang $I^3H_4 \rightarrow a^1D_2$ in PrMg-Nitrat bei $T = 14^\circ K$. Oben: Präparat 8 mit $\sim 1\%$ Nd, $d = 4,5$ mm. Unten: Präparat (16)₁ mit $\sim 5\%$ Nd, $d = 6,0$ mm. Photographisches Positiv. Die geringere Schwärzung des unteren Spektrums trotz größerer Schichtdicke ist auf Zufälligkeiten der Aufnahme zurückzuführen; das Verschwinden der Satelliten ist durch mehrere Aufnahmen gesichert.

Das Zentrum der Linie enthält mindestens 3 Komponenten. Frequenz wächst nach rechts.



Fig. 6.

Fig. 6. Einfluß des Reinheitsgrades. Übergang $I^3H_4 \rightarrow a^3P_0$ in PrMg-Nitrat bei $T = 14^\circ K$. $E \perp X, E \perp X$. Oben: Präparat 8 mit $\sim 1\%$ Nd, $d = 2,6$ mm. Unten: Präparat (16)₂ mit $\sim 10\%$ Nd, $d = 2,1$ mm. Photographisches Positiv, Frequenz wächst nach rechts.

Ce-Gehaltes überraschenderweise ebenfalls kein Satellit, wohl aber eine Zentralstruktur auftrat.

Werden sowohl PrZn- wie PrMg-Nitratkristalle in gleicher Weise stark mit Nd verunreinigt ($Nd > 15\%$), so werden die in den reinen Kristallen deutlich verschiedenen KHFS (Fig. 3) einander sehr ähnlich. Der Einfluß wachsender Verunreinigung verwischt also die Kristallfelddifferenzen zwischen dem Mg- und dem Zn-Salz.

4. Variiert man schließlich das Kristallgitter durch Temperaturänderung, so verschieben sich die Satelliten im Bereich von 4 bis $20^\circ K$ so wie die Zentralstruktur, d.h. die einzelnen Komponenten der KHFS haben keine eigene, für sie charakteristische Temperaturverschiebung, sondern „werden mitgenommen“.

5. Beim Vergleich verschiedener Linien eines und desselben Kristalls ergibt sich eine enge Beziehung zwischen solchen Linien, die Übergängen

mit gleichen Werten der Kristallquantenzahl μ (vgl. [10]) entsprechen. Zum Beispiel ist nach Fig. 3 die KHFS der Übergänge $I^3H_4(\mu = \pm 1) \rightarrow a^3P_0(\mu = 0)$ und $I^3H_4(\mu = \pm 1) \rightarrow a^3P_1(\mu = 0)$ praktisch dieselbe, und nach Fig. 4 gilt das auch für die Übergänge $I^3H_4(\mu = \pm 1) \rightarrow b^3P_1(\mu = \pm 1)$ und $I^3H_4(\mu = \pm 1) \rightarrow a^1D_2(\mu = \pm 1)$, die beide 4 Komponenten auf etwas diffusem Untergrund erkennen lassen. Am Übergang $II^3H_4(\mu = 0) \rightarrow a^3P_0(\mu = 0)$ wurde keine KHFS beobachtet, außer im Falle eines speziellen Kristalls von PrZn-Nitrat mit besonders kräftiger KHFS, wo die Linie aus 2 Komponenten besteht. Die KHFS hängt also vom $\Delta\mu$ -Wert des Übergangs ab.

6. Die zuletzt genannten Tatsachen deuten darauf hin, daß der KHFS eine weitere Aufspaltung derjenigen Terme zugrunde liegt, die durch Einwirkung des elektrischen Kristallfeldes auf ein einzelnes absorbierendes Ion entstehen.

Faßt man z.B. die nach früheren Ergebnissen [8] in der Zelle vorhandenen zwei Pr-Ionen zu einem absorbierenden System zusammen, so spalten schon durch eine zwischen diesen beiden Ionen angenommene Wechselwirkung die Terme der einzelnen Ionen weiter auf. Wir verzichten jedoch vorläufig auf die Wiedergabe der entsprechenden Rechnungen, da wegen der unvollständigen experimentellen Auflösung der KHFS ein exakter Vergleich zwischen Experiment und Theorie noch nicht möglich ist.

Wir danken Herrn Professor R. W. POHL für die Überlassung von flüssigem Wasserstoff, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung, sowie Frl. H. LÄMMERMANN für Hilfe bei einigen der Aufnahmen.

Literatur.

- [1] HELLWEGE, A.-M.: Ann. Physik (5) **37**, 226 (1940). — [2] HELLWEGE, A. M. u. K. H.: Z. Physik **130**, 549 (1951). — [3] HELLWEGE, K. H.: Gazz. chim. ital. **82**, 466 (1952). — [4] HELLWEGE, K. H.: Ann. Physik (5) **40**, 529 (1941). — [5] JOOS, G., u. K. H. HELLWEGE: Ann. Physik (5) **39**, 25, 128 (1941). — [6] HELLWEGE, A. M., u. K. H.: Z. Physik **127**, 334 (1950). — [7] HELLWEGE, A. M., u. K. H.: Z. Physik **130**, 549 (1951). — [8] HELLWEGE, A. M., u. K. H.: Z. Physik **133**, 174 (1952). — [9] HELLWEGE, A. M., u. K. H.: Z. Physik **135**, 92 (1953). — [10] HELLWEGE, K.-H.: Ann. Physik (6) **4**, 95, 357 (1948).

Göttingen, II. Physikalisches Institut.

Zeeman-Effekt von Elektronen- und Schwingungslinien in Einkristallen von Praseodym- und Neodymsalzen.

Von

J. BROCHARD und K. H. HELLWEGE.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 27. April 1953.)

1. Einleitung.

Der ZEEMAN-Effekt an Absorptionslinien von Kristallen ist oft untersucht worden, vor allem von J. BECQUEREL [1], der charakteristische Unterschiede zwischen dem Effekt an freien Atomen (Ionen) und an Ionen in Kristallgittern feststellte. Diese Unterschiede sind von BECQUEREL und BETHE [2] durch das innere elektrische Feld erklärt worden, das in Kristallen dem äußeren Magnetfeld überlagert ist, und dessen Einfluß auf die Elektronenterme der absorbierenden Ionen im allgemeinen größer ist als der des äußeren Magnetfeldes. Die Theorie des ZEEMAN-Effektes kann also in den meisten Fällen die Wirkung des Magnetfeldes als kleine Störung des ohne Magnetfeld vorhandenen Kristallzustandes beschreiben. Bisher war diese Theorie für keinen konkreten Fall wirklich durchführbar, da man die ungestörten Kristallzustände nicht kannte.

Inzwischen sind in einigen Fällen Termanalysen von Kristallen mit spektroskopischen Methoden durchgeführt worden, und zwar an Salzen von Europium [3] und Praseodym [4], [5], [6].

Der ZEEMAN-Effekt ermöglicht eine zuverlässige Kontrolle derartiger Analysen, darüber hinaus aber auch die Bestimmung des g -Faktors, eine genauere Bestimmung der Elektroneneigenzustände sowie die Messung weiterer Matrixelemente des elektrischen Kristallfeldes [4]. Er wurde daher bei tiefen Temperaturen an trigonalen Einkristallen von Pr- (und Nd-) Salzen untersucht, und zwar bei Orientierung des Magnetfeldes parallel oder senkrecht zur Kristallachse (abgekürzt X). Die Experimente wurden durchgeführt im Frühjahr 1952 im Laboratoire des basses températures et du grand électroaimant in Bellevue, S. & O.

Wir behandeln zunächst die experimentellen Hilfsmittel (Ziffer 2), dann die Ergebnisse am Praseodymsalz, und zwar die experimentellen Tatsachen (Ziffer 3), die theoretische Analyse einschließlich der Bestimmung der Elektronenzustände und des elektrischen Kristallfeldes (Ziffer 4), den ZEEMAN-Effekt der kürzlich [14], [15] beschriebenen sog.

„Kristallhyperfeinstruktur“ (KHFS) (Ziffer 5) und der Schwingungslinien (Ziffer 6), und schließlich kurz einige Beobachtungen am ZEEMAN-Effekt des Neodymsalzes (Ziffer 7).

2. Experimentelle Anordnung.

a) Optik.

Als kontinuierliche Lichtquelle wurde ein Zirkonbogen (LCT Typ AC 100) benutzt. Der Bogen wurde durch ein Wärmefilter (Kupfersulfat in Wasser) hindurch etwas vergrößert auf den Kristall und von dort mit einer weiteren dreifachen Vergrößerung auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Dabei wurden durch ein ROCHON-Prisma die beiden parallel und senkrecht zur optischen Kristallachse schwingenden Wellen räumlich getrennt. Durch ein Halbwellenlängen-Plättchen aus Glimmer wurde die Schwingungsrichtung der einen Welle vorm Spalt um 90° gedreht, so daß beide Wellen an den Prismenflächen möglichst wenig Reflexionsverluste erlitten.

Das Spektrum wurde photographiert mit dem großen Spektrographen in BELLEVUE [13], dessen Hauptkennzeichen die folgenden sind:

Das Prisma ist ein Flüssigkeitsprisma mit einem brechenden Winkel von 60° und einer Füllung von Zimtsäureäthylester. Der Strahlengang verläuft in Autokollimation, wobei sich das Prisma am Boden eines 10 m tiefen Schachtes von konstanter Temperatur befindet und der Spalt horizontal auf einem Arbeitstisch im Brennpunkt des Objektivs von 8,70 m Brennweite liegt. Das Objektiv hat einen Durchmesser von 19,8 cm und bei der benutzten Anordnung praktisch keine Abbildungsfehler. Die Dispersion in den untersuchten Spektralbereichen variiert von 1 bis 3 Å/mm. Die Spaltbreite betrug 35μ und war kleiner als die Halbwertsbreite der photographierten Absorptionslinien.

Änderungen des Spektralbereiches erfolgten von der Spaltseite aus ohne Betreten des völlig verschlossenen Schachtes. Auf diese Weise können Abbildungsfehler durch Störungen des gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlichen Flüssigkeitsprismas vermieden werden. Die Flüssigkeit im Prisma ist entsprechend dem jeweils herrschenden Temperaturgefälle geschichtet und würde deshalb bei Temperaturschwankungen einen merklichen Astigmatismus erzeugen. Bei völligem Temperatúrausgleich, der sich bei verschlossenem Schacht ohne Regelung automatisch einstellt, ist die Flüssigkeit homogen, und es bleibt nur ein schwacher und nicht störender Astigmatismus infolge der mechanischen Deformation der Prismenwände durch den Flüssigkeitsdruck übrig.

Die Spektren wurden auf Panchromatplatten (LUMIÈRE) mit Belichtungszeiten von 2 bis 4 Std. photographiert. Als Vergleichsspektrum

dienten die Zr-Linien des Bogens. Im Gelben lagen sie leider so weit auseinander, daß zwar die Abstände der ZEEMAN-Komponenten, nicht aber ihre absoluten Wellenlängen genügend genau gemessen werden konnten. Zur Umrechnung der Wellenlängen auf Wellenzahlen wurden die Tabellen von KAYSER benutzt.

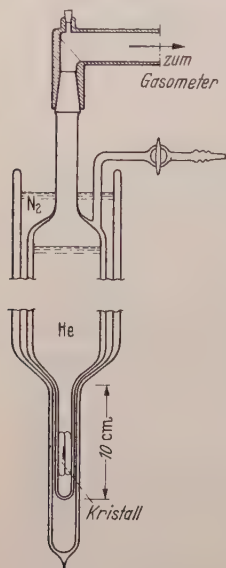


Fig. 1. Heliumkryostat.

b) Kühlung und Magnetfeld.

Der Kristall befand sich in flüssigem Wasserstoff oder flüssigem Helium zwischen den Polschuhen des großen Elektromagneten der Académie des Sciences bei einem Polschuhdurchmesser von 6 cm und einem Polschuhabstand von 2,7 cm (abgesehen von einigen Sonderfällen). Die Sättigungsfeldstärke bei diesen Bedingungen war 42000 Gauß bei einer aufgenommenen Leistung von 100 kW. Im allgemeinen wurde bei etwas schwächeren Feldern gearbeitet.

Für den flüssigen Wasserstoff wurde der in den früheren Göttinger Arbeiten benutzte kleine Kryostat verwendet, für das flüssige Helium der in Fig. 1 dargestellte Kryostat.

3. Experimentelle Ergebnisse an $\text{Pr}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

a) Temperaturverschiebung.

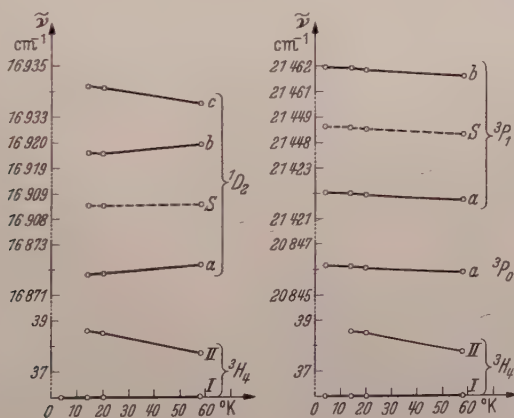
Die Aufnahmen bei flüssigem Helium und Wasserstoff ermöglichten zunächst einmal die Messung der Wellenzahlen einiger Absorptionslinien ohne Magnetfeld als Funktion der Temperatur bis hinab zu 4,2°K. Tabelle 1 enthält die Werte, zusammen mit früher in Göttingen gemessenen. Die Linien verschieben sich bei den ganz tiefen Temperaturen nur noch sehr wenig. Eine teilweise Reduktion der beobachteten *Linienverschiebungen* auf *Termverschiebungen* läßt sich durchführen, wenn man sich auf die Auswertung der I-Linien beschränkt. Diese Linien gehen alle von der tiefsten Grundtermkomponente I aus (vgl. das Termschema Fig. 5). Sie bilden also die Komponentenstruktur der angeregten Terme 1D_2 , 3P_0 und 3P_1 , ab¹, und ihre Verschiebung ist gleich der relativen Verschiebung der Komponenten der angeregten Terme gegenüber der Grundtermkomponente I. Diese relative Verschiebung läßt sich

¹ Die Linien der Gruppe $^4H_4 \rightarrow ^3P_2$ sind ziemlich diffus. Sie wurden deshalb nicht untersucht. Die Linien der Gruppe $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ konnten wegen der zu geringen Zahl von Vergleichslinien nur relativ zueinander vermessen werden. Sie fehlen deshalb in dieser Tabelle.

Tabelle 1. Wellenzahlen der Elektronensprunglinien in PrMg-Nitrat als Funktion der Temperatur.

Bezeichnung	Polarisation	4,2 °K	14,0 °K	20,4 °K	58 °K
1D_2 , IIa	σ	—	—	—	16833,99
s_5			16870,14	16870,17	
s_3			16870,65	16870,57	
s_1			16871,18	16871,40	
Ia	π, σ		16871,80	16871,88	16872,20
s_2			16872,50	16872,44	
s_4			16873,86	16873,88	
s_6			16875,09	16875,85	
IIb	σ		—	—	16882,10
IIc	π		—	16896,33	16895,70
s_1			16918,12	16917,83	
Ib	π, σ		16919,62	16919,56	16919,95
s_2			16920,71	16921,30	
Ic			16934,22	16934,14	16933,56
3P_0 , IIa	$\pi(\sigma)$	—	20807,57	20807,59	20808,02
s_1	σ	20844,73	20844,61	20844,61	(20844,47)
Ia	$\sigma(\pi)$	20846,16	20846,11	20846,07	20845,90
s_2	σ	20846,49	20846,40	20846,32	
3P_1 , IIa	π	—	—	—	21384,23
s_1	σ	21420,28	21420,24	21420,15	
Ia	σ	21422,03	21421,99	21421,94	21421,75
s_2	σ	21422,81	21422,60	21422,58	
IIb	σ	—	—	21423,31	(21423,75)
s_1	π	21459,04	21458,92	21458,95	
Ib	π, σ	21461,94	21461,90	21461,85	(21461,61)
s_2	π	21464,30	21464,39	21464,25	

Es bedeutet: —: Die Wellenzahl dieser Linie ist bei dieser Temperatur nicht zu messen, da die Linie verschwindet. (): 1. Die Werte sind ungenau, da die Linie sehr diffus ist. 2. Bei der Polarisation: In dieser Polarisation erscheint die Linie sehr schwach. π bzw. σ : Elektrischer Lichtvektor parallel bzw. senkrecht zur Kristallachse.


 Fig. 2. Temperaturverschiebung der Elektronenterme relativ zu I^2H_4 .

wieder aufspalten in eine Verschiebung der Komponenten eines angeregten Terms relativ zum Termschwerpunkt und eine Verschiebung des Termschwerpunktes relativ zur Grundtermkomponente I. Das Ergebnis ist in Fig. 2 wiedergegeben.

b) ZEEMAN-Effekt.

Die Aufspaltung und Verschiebung der Linien im Magnetfeld entspricht den auf Grund der MERZschen Beobachtungen [7], der früheren Termanalyse [4], [5], [6], sowie der Theorie [8] gehegten Erwartungen.

Tabelle 2 und Fig. 3 enthalten die Resultate für alle absolut gemessenen Linien für den Fall eines *Magnetfeldes parallel zur trigonalen Hauptachse* des Kristalls.

Die Linien sollten nach der Theorie entweder gar nicht, oder in Doublets oder in Quartetts aufspalten. Die beiden ersten Fälle werden dort beobachtet, wo sie erwartet werden. An Stelle der erwarteten Quartetts dagegen werden auch Triplets gefunden, weil zwei Komponenten des Quartetts zusammenfallen¹. Dabei liegen keineswegs immer (wie für $g > 0$ bei freien Atomen) die σ -Komponenten außen und die π -Komponenten innen, sondern die Lage ist in einigen Fällen umgekehrt. Dies ist eine für die theoretische Deutung besonders wichtige Eigentümlichkeit.

Tabelle 2. Wellenzahlen der Elektronensprunglinien in *PrMg-Nitrat* bei 4,2 °K und 20,4 °K als Funktion der magnetischen Feldstärke, $\mathfrak{H} \parallel X$.

Bezeichnung	Polarisation	4,2 °K, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}		20,4 °K, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}			Fehlergrenze in cm^{-1}
		$H=0$	$H=40,15 \text{ kG}$	$H=0$	$H=30,7 \text{ kG}$	$H=35,3 \text{ kG}$	
3P_0 , II a	σ	—	—	20807,59	20807,98	20808,06	$\pm 0,1$
s_1	σ	20844,73	20843,90	20844,61	20844,03	20844,07	$\pm 0,1$
I a	$\sigma(\pi)$		20844,72		20844,99	20844,86	$\pm 0,04$
I a	$\sigma(\pi)$	20846,16		20846,07			$\pm 0,03$
I a	$\sigma(\pi)$		20847,69		20847,22	20847,39	$\pm 0,04$
s_2	σ	20846,49	20848,00	20846,31	20847,51	20847,72	$\pm 0,1$
3P_1 , s_1	σ	21420,28	21419,64	21420,15	21419,78	21419,73	$\pm 0,1$
I a	σ		21420,67		21420,88	21420,74	$\pm 0,05$
I a	σ	21422,03		21421,94			$\pm 0,03$
II b	σ		—		21422,12	21422,03	$\pm 0,07$
I a	σ		21423,59		21423,18	21423,27	$\pm 0,05$
s_2	σ	21422,81	21425,06	21422,58	21424,58	21424,51	$\pm 0,1$
II b	σ	—		21423,31			$\pm 0,1$
II b	σ		—		21425,93	21426,16	$\pm 0,1$
s_1	π	21459,04	—	21458,95	21457,57	21457,29	$\pm 0,1$
I b	σ		—		21458,77	21458,67	$\pm 0,05$
I b	π		21460,98		21461,21	21461,12	$\pm 0,05$
I b	π, σ	21461,94		21461,85			$\pm 0,03$
I b	π		21463,12		21462,70	21462,77	$\pm 0,05$
I b	σ		21465,95		21464,94	21465,45	$\pm 0,07$
s_2	π	21464,30	21466,17	21464,25	21465,49	21465,82	$\pm 0,15$

¹ Theoretische Analyse unter Ziffer 4.

keit des ZEEMAN-Effekts an Kristallen. Die Aufspaltung ist in keinem Fall symmetrisch zur feldfreien Linie, d.h. der ZEEMAN-Effekt ist bei den verwendeten Feldstärken nicht mehr linear in der Feldstärke, sondern enthält einen geringen quadratischen Anteil, der allerdings wegen der relativen Ungenauigkeit der Temperaturkorrektur von 4,2 °K auf 20,4 °K nur ungenau zu bestimmen ist.

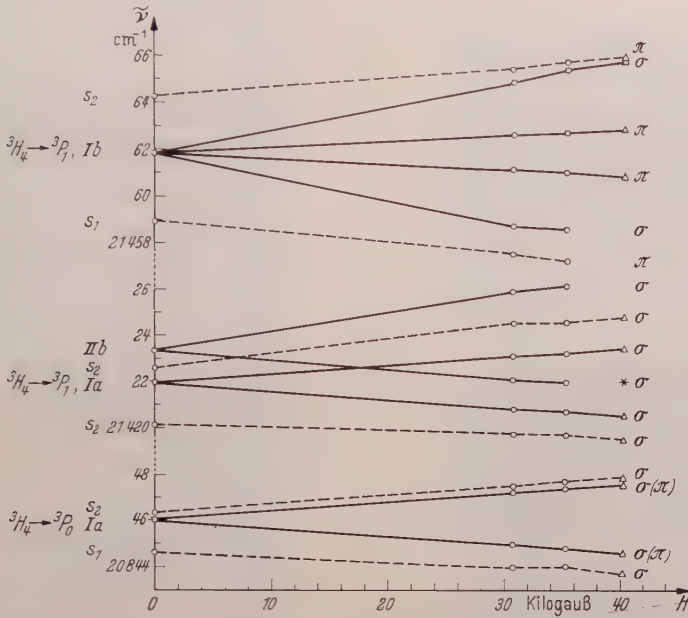
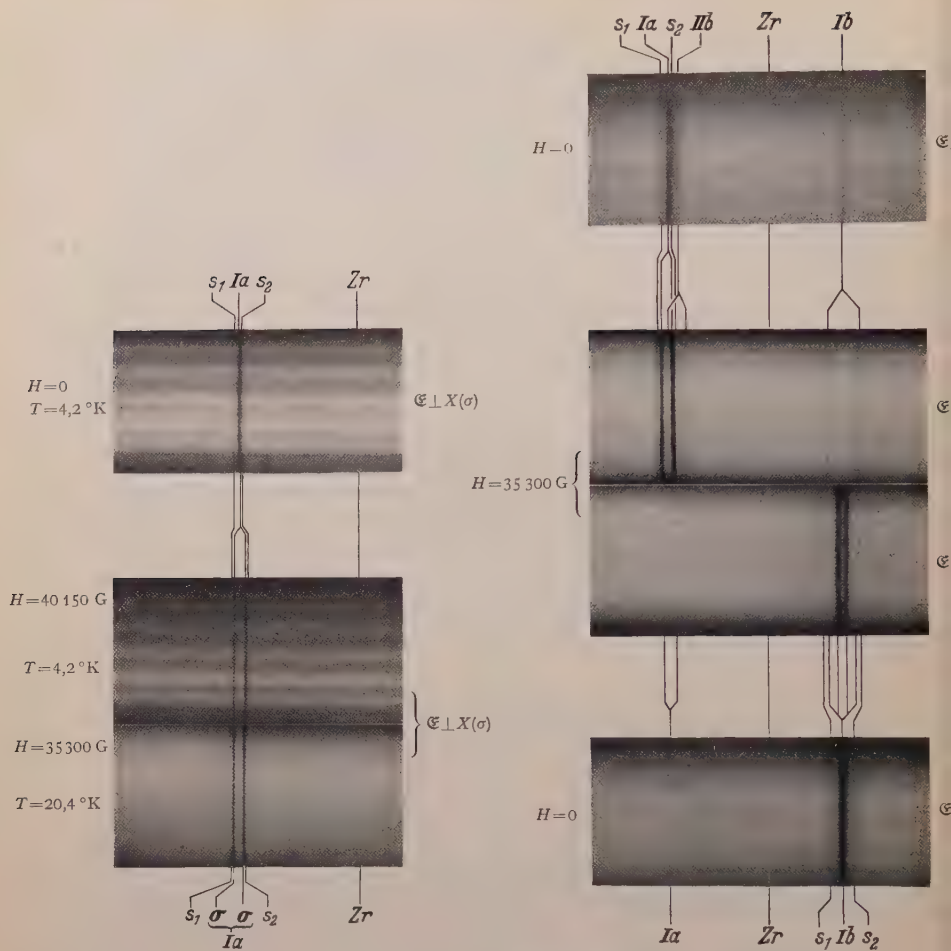


Fig. 3. ZEEMAN-Effekt an $3H_4 \rightarrow 3P_{0,1}$. Es bedeuten: Ausgezogene Kurven das Zentrum der Linien, gestrichelte Kurven ihre Satelliten. Kreise O: Messungen bei 20,4 °K. Dreiecke Δ : Messungen bei 4,2 °K, durch Subtraktion der Temperaturverschiebung auf 20,4 °K korrigiert. Stern *: Eine ZEEMAN-Komponente von IIb liegt zwischen den Komponenten von Ia ; sie verschwindet bei 4,2 °K wegen zu geringer Besetzung des II -Terms.

In Fig. 4 sind einige Aufnahmen reproduziert. Sie zeigen die für die theoretische Analyse wichtige Polarisation sowie die (bei 4,2 °K deutlich sichtbare) Intensitätsdissymmetrie der ZEEMAN-Komponenten. Die Kennzeichnung der einzelnen Linien entspricht derjenigen in Tabelle 2. Einige der hier sichtbaren Linien sind Satelliten der KHFS und fehlen in den Tabellen und Figuren der früheren Arbeiten [4], [5], [6].

Wird der Kristall durch $\pi/2$ um die Richtung des Lichtbündels gedreht, so daß seine Achse senkrecht zum Magnetfeld steht, so ist auch bei dieser Orientierung eine linear mit der Magnetfeldstärke wachsende Aufspaltung der Linien in einem trigonalen Kristall an sich nicht verboten [8]. Man beobachtet jedoch keine linear mit H wachsende Aufspaltung der Linien, nicht einmal eine Verbreiterung (die auch auf eine



nichtlineare Aufspaltung in höherer Näherung zurückgeführt werden könnte). Diese Tatsache muß durch spezielle Eigenschaften der Elektronenzustände erklärt werden (Ziffer 4).

4. Theorie des ZEEMAN-Effektes im Praseodymsalz.

a) Theoretische Grundlagen.

Bei der theoretischen Auswertung unserer Messungen gehen wir von folgenden Voraussetzungen aus:

1. Die Symmetrie des elektrischen Kristallfeldes ist C_{3v} , vgl. [6].
2. Das früher [4], [5], [6] aus den Spektren gewonnene Termschema ist richtig, d.h. die Drehimpuls- und Kristallquantenzahlen der Terme sind bekannt.

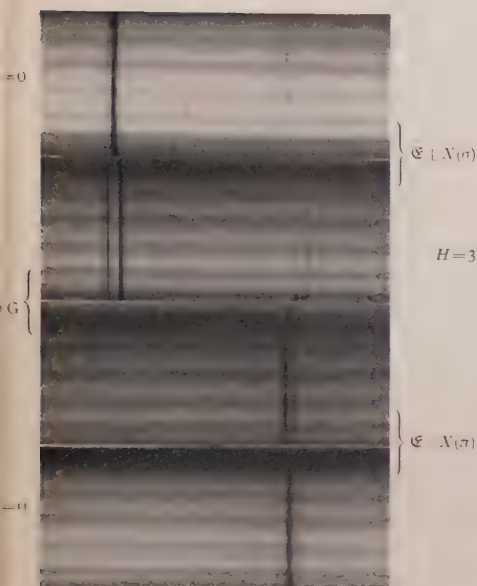


Fig. 4 c.

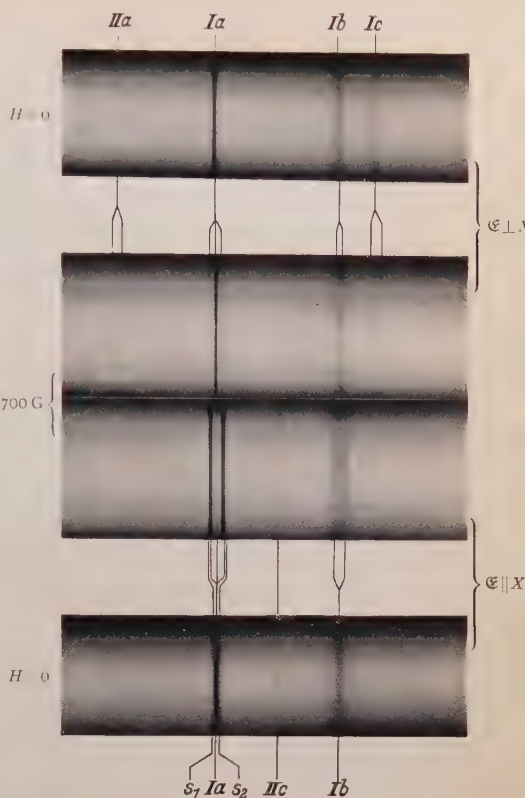


Fig. 4 d.

Fig. 4 a—d. ZEEMAN-Effekt der einzelnen Liniengruppen von PrMg-Nitrat im achsenparallelen Magnetfeld.
 a) ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$; b) ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ bei $T = 20,4^\circ\text{K}$; c) ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ bei $T = 4,2^\circ\text{K}$. Beachte das Verschwinden der Linie IIb und die der verschiedenen Besetzung entsprechende Intensitätsdissymmetrie der ZEEMAN-Komponenten;
 d) ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ bei $T = 20,4^\circ\text{K}$.

3. Die Eigenzustände nullter Näherung des Pr^{++} -Ions im Kristallfeld sind bis auf den noch experimentell zu bestimmenden Zahlenwert einer Konstanten ebenfalls bekannt.

4. Die Störungen der Eigenwerte des Pr^{++} -Ions durch das Kristallfeld sind klein gegen die Multiplett-Abstände. Deshalb ist es erlaubt, in guter Näherung statt der wahren Eigenzustände die Eigenzustände nullter Näherung im Kristallfeld zu benutzen und mit diesen die magnetische Zusatzenergie zu berechnen.

Wir benutzen also den früher [8] angegebenen Rechenformalismus in der durch Voraussetzung 4 definierten Näherung, d.h. wir haben die miteinander entarteten Zustände

$$u_J = \sum_M a_{JM} \psi_{JM}, \quad (1)$$

$$u'_J = \sum_M a'_{J-M} \psi_{J-M}, \quad (1')$$

wobei

$$a'_{J-M} = I(-1)^{J+M} a_{JM}^* \quad \text{mit} \quad I = (-1)^{\sum l_k} \quad (2)$$

ist¹ und in (1) nur solche ψ_{JM} vorkommen, für die

$$M \equiv \mu \pmod{3} \quad (3)$$

mit $\mu = 0$ oder $+1$ oder -1 ist. Hat die „Quantenzahl“ μ den Wert $\mu = 0$, so sind (1) und (1') identisch und der zugehörige Eigenwert im Kristallfeld ist einfach. Gehört u_J zu $\mu = +1$, so gehört u'_J zu $\mu = -1$, und umgekehrt.

b) Termschema und Quantenzahlen für $\mathfrak{S} \parallel X$.

Wir behandeln zunächst den Fall des *achsenparallelen Magnetfeldes*. Hier sind die Zustände (1), (1') richtige Zustände nullter Näherung auch für die Störung durch das Magnetfeld, und die magnetische Zusatzenergie ist in erster Ordnung gegeben durch

$$W = - (u_J, M_Z u_J) H = \mu_B g H \sum_M |a_{JM}|^2 \cdot M, \quad (4)$$

$$W' = - (u'_J, M_Z u'_J) H = -W, \quad (4')$$

wobei

$$\mathfrak{M} = - \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathfrak{L} + 2\mathfrak{S}) = - \frac{\mu_B}{\hbar} \mathfrak{J} \quad (5)$$

der Operator des magnetischen Moments, μ_B das BOHRsche Magneton und g der von M unabhängige Aufspaltungsfaktor ist. Offenbar hängt es nach (4) ganz von der Mischung der ψ_{JM} in u_J ab, ob W positiv oder negativ ist, d.h. ob bei der Aufspaltung die zu μ gehörige Komponente nach oben und die zu $-\mu$ gehörige nach unten geht, oder ob die relative Lage der beiden Komponenten umgekehrt ist².

Die experimentelle Bestimmung der μ -Werte erfolgt durch die bekannten Auswahlregeln [9] für elektrische Dipolstrahlung:

$$\left. \begin{array}{ll} \Delta\mu \equiv 0 \pmod{3} & \text{für } \pi\text{-Komponenten,} \\ \Delta\mu \equiv \pm 1 \pmod{3} & \text{für } \sigma\text{-Komponenten,} \end{array} \right\} \quad (6)$$

die auch mit Magnetfeld noch gelten, da durch das Magnetfeld die dreizählige Symmetrie um die kristallographische Hauptachse nicht zer-

¹ Die Zustände ψ_{JM} sind etwas anders definiert als in [8], so daß in Gl. (2) im Exponenten J statt $\sum_k j_k$ steht.

² Im Grenzfall des freien Ions, d.h. bei verschwindendem elektrischem Kristallfeld geht μ in M über, d.h. hier liegt bei $g > 0$ immer das positive μ oben. Die umgekehrte Lage ist ein typischer Effekt des Kristallfeldes.

stört wird¹. Da aber in (6) links nur die Differenzen der μ -Werte und rechts beide Vorzeichen vorkommen, läßt sich aus der Polarisisation der Linien zunächst nur schließen, ob zwei entartete Terme mit dem gleichen oder entgegengesetzten Vorzeichen aufspalten. Zum Beispiel folgt aus der Tatsache, daß die Linie Ia der gelben Liniengruppe (nach [4] ein Übergang $\mu = \{\pm 1\} {}^3H_4 \rightarrow \mu = \{\pm 1\} {}^1D_2$) nach Fig. 4d in ein Triplet mit außenliegenden π -Komponenten aufspaltet, zunächst nur, daß einer der beiden Terme mit negativem Vorzeichen (negatives μ geht nach oben) aufspaltet, nicht aber, ob es sich um den oberen oder unteren Term

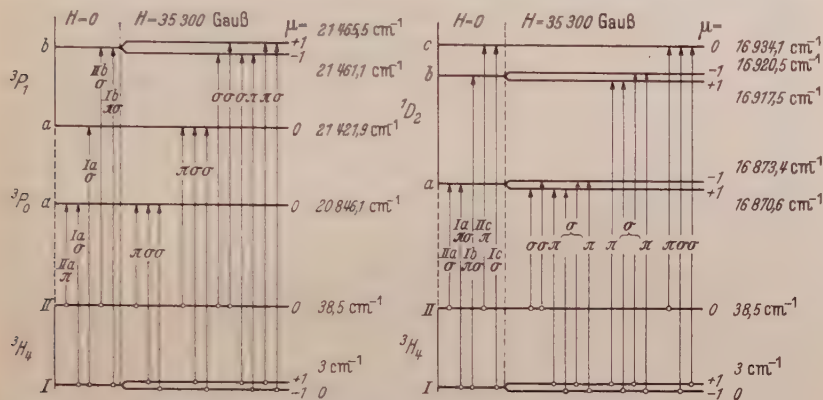


Fig. 5. Aufspaltung der Terme von PrMg-Nitrat bei 20,4 °K im achsenparallelen Magnetfeld, sowie die beobachteten Übergänge.

handelt. Die absolute Bestimmung des Vorzeichens gelingt in unserem Fall aber doch, da bei einem Term das Vorzeichen der Aufspaltung bekannt ist. In der b-Komponente von 3P_1 nämlich fallen nach [4] (vgl. Tabelle 3) die beiden Zustände ψ_{11} ($M=\mu=+1$) und ψ_{1-1} ($M=\mu=-1$) zusammen, d.h. zwei Zustände des freien Ions. Im Magnetfeld geht demnach die Komponente mit $\mu=1$ nach oben, die mit $\mu=-1$ nach unten (positive Aufspaltung). Da weiter die Linie Ib der Liniengruppe ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$ nach Fig. 4b in ein Quartett mit innenliegenden π -Komponenten aufspaltet, muß auch die tiefste Komponente I des Grundterms 3H_4 positiv aufspalten. Aus dem oben genannten Beispiel folgt dann wieder, daß die a-Komponente von 1D_2 negativ aufspaltet, usw. Die auf diese Weise bestimmten μ -Werte der ZEEMAN-Komponenten sind in das Termschema Fig. 5 eingetragen, die nach [4], [6] zu ihnen gehörigen Eigenzustände nullter Näherung in Tabelle 3 zusammengestellt.

¹ Dagegen werden die Spiegelebenen durch das Magnetfeld zerstört. Das heißt, die zu ihnen gehörige Quantenzahl $\bar{\nu}$ verliert ihre strenge Bedeutung und eine etwa durch eine $\Delta\bar{\nu}$ -Auswahlregel verbotene Linie wird erlaubt. Wegen der Schwäche des Magnetfeldes treten jedoch keine beobachtbaren Intensitätsänderungen auf, so daß wir unsere Diskussion auf die Quantenzahl μ beschränken können. Vgl. auch [6].

Tabelle 3. *Eigenzustände nullter Näherung angeregter Pr^{++} -Terme im achsenparallelen Magnetfeld. Anordnung nach steigender Energie.*

Term	Komponente im Kristallfeld	Komponente im Magnetfeld $\mathfrak{H} \parallel X$	Eigenzustand nullter Näherung
1D_2	a, $\mu = \{\pm 1\}$	$\mu = +1$	$u_{-2} = \frac{-1}{\sqrt{1+a^2}} (a \psi_{2-2} + \psi_{21})$
		$\mu = -1$	$u_2 = \frac{-1}{\sqrt{1+a^2}} (a \psi_{22} - \psi_{2-1})$
	b, $\mu = \{\pm 1\}$	$\mu = +1$	$u_1 = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} (\psi_{2-2} - a \psi_{21})$
		$\mu = -1$	$u_{-1} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} (\psi_{22} + a \psi_{2-1})$
	c, $\mu = 0$	$\mu = 0$	$u_0 = \psi_{20}$
3P_0	a, $\mu = 0$	$\mu = 0$	$u_0 = \psi_{00}$
3P_1	a, $\mu = 0$	$\mu = 0$	$u_0 = \psi_{10}$
	b, $\mu = \{\pm 1\}$	$\mu = -1$ $\mu = +1$	$u_{-1} = \psi_{1-1}$ $u_{+1} = \psi_{1+1}$

c) Größe der ZEEMAN-Aufspaltung für $\mathfrak{H} \parallel X$.

Um aus der ZEEMAN-Aufspaltung der Linien diejenige der Terme zu bestimmen, gehen wir gleich davon aus, daß jeder Term nur noch zweifach entartet sein kann und daß die Aufspaltung erster Ordnung nach Gl. (4), (4') symmetrisch erfolgt. Der quadratische Effekt ist in der Näherung der Voraussetzung 4 für beide Komponenten derselbe. Für die magnetische Zusatzenergie W_+ , W_- der beiden Komponenten ist also anzusetzen

$$\left. \begin{aligned} W_+/hc &= \gamma H + \delta H^2 \\ W_-/hc &= -\gamma H + \delta H^2 \end{aligned} \right\} \quad \gamma, \delta > 0. \quad (7)$$

Bei einem einfachen Term ist $\gamma = 0$. Die Wellenzahländerungen der einzelnen Komponenten einer in ein Quartett aufspaltenden Spektrallinie sind also gegeben durch die Übergänge zwischen zwei nach (7) aufspaltenden doppelten Termen 1 und 0, wobei 1 jeweils den oberen, 0 den unteren Term indiziert:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\nu}_{++} &= (\gamma_1 - \gamma_0) H + (\delta_1 - \delta_0) H^2 \\ \tilde{\nu}_{+-} &= (\gamma_1 + \gamma_0) H + (\delta_1 - \delta_0) H^2 \\ \tilde{\nu}_{-+} &= -(\gamma_1 + \gamma_0) H + (\delta_1 - \delta_0) H^2 \\ \tilde{\nu}_{--} &= -(\gamma_1 - \gamma_0) H + (\delta_1 - \delta_0) H^2. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Tabelle 4. ZEEMAN-Effekt der Pr^{++} -Terme in $Pr_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$.

Term	Komponente	γ in $10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{Gau\ss}$	δ in $10^{-10} \text{ cm}^{-1}/\text{Gau\ss}^2$	Aus Übergang	T in °K	H in kGau\ss
3H_4	I, $\mu = \{\pm 1\}$	$\gamma_0 = 0,35_8$	$\delta_1 - \delta_0 = 0,44$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, Ia	20,4	35,30
		$= 0,36_3$	$= 0,37$	„	20,4	30,70
		$= 0,35_5$	$= 0,28$	„	4,2	40,15
		$\gamma_0 = 0,36_4$	$\delta_1 - \delta_0 = 0,62$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, Ia	4,2	40,15
		$\gamma_0 = 0,36_2$	$\delta_1 - \delta_0 = 0,64$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, Ib	4,2	40,15
		$\gamma_0 = 0,37_5$	**	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, Ic	20,4	35,3
		$\gamma_0 = 0,36_3 = \text{Mittelwert}$				
	II, $\mu = 0$	—	$\delta_1 - \delta_0 = 3,77$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, IIa	20,4	35,30
		—	$= 4,14$	„	20,4	30,70
3P_0	a, $\mu = 0$	—	$\delta_1 - \delta_0 = 0,28$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, Ia	4,2	40,15
		—	$= 0,37$	„	20,4	30,70
		—	$= 0,44$	„	20,4	35,30
		—	$\delta_1 - \delta_0 = 3,77$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, IIa	20,4	35,30
		—	$= 4,14$	„	20,4	30,70
3P_1	a, $\mu = 0$	—	$\delta_1 - \delta_0 = 0,62$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, Ia	4,2	40,15
		b, $\mu = \{\pm 1\}$	$\gamma_1 = 0,61_3$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, Ib	4,2	40,15
			$\gamma_1 = 0,59_0$	$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, IIb	20,4	35,30
			$= 0,62_1$	„	20,4	30,70
		$\gamma_1 = 0,608 = \text{Mittelwert}$				
1D_2	a, $\mu = \{\pm 1\}$	$\gamma_1 = 0,34_1^*$	**	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, IIa	20,4	35,30
		$\gamma_1 = 0,42_1$	**	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, Ia	20,4	35,30
	b, $\mu = \{\pm 1\}$	$\gamma_1 = 0,16_5$	**	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, Ib	20,4	35,30
			**	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, Ic	20,4	35,3
	c, $\mu = 0$	—	**			

* Diffuse schwache Linie, daher sehr ungenauer Wert.

** In der Liniengruppe $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ konnte nur die ZEEMAN-Aufspaltung, nicht aber die Komponentenverschiebung gegenüber der feldfreien Lage jeder Linie mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Deshalb fehlen zahlenmäßige Angaben über den quadratischen Effekt.

Aus diesen Gleichungen lassen sich γ_1 , γ_0 , δ_1 , δ_0 bestimmen, wenn die Verschiebungen der vier ZEEMAN-Komponenten durch das Magnetfeld gemessen werden. Ist $\gamma_1 = \gamma_0$, so wird $\tilde{\gamma}_{+-} = \tilde{\gamma}_{-+}$, d.h. das Quartett erscheint als Triplet. Die Gln. (8) sind auch auf ZEEMAN-Dubletts bzw. nicht aufspaltende Linien anwendbar, wenn $\gamma_0 = 0$ bzw. $\gamma_1 = \gamma_0 = 0$ gesetzt wird.

Alle mit Hilfe von Gl. (8) aus Tabelle 2 berechneten γ - und δ -Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die in die Messungen bei 4,2 °K

eingehende Korrektur wegen der Temperaturverschiebung der Linien ist mindestens von der gleichen Größenordnung wie die quadratische Abweichung vom linearen ZEEMAN-Effekt. Deshalb sind die für den quadratischen Effekt angegebenen δ -Werte nicht sehr genau.

Wenn von einem Term mehrere Linien zu mehreren anderen Termen ausgehen, sind in der Tabelle mehrere an diesen Linien gemessene voneinander unabhängige Werte für die Konstanten des betreffenden Terms angegeben. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen diese Werte in allen Fällen überein.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß nach experimenteller Bestimmung der vier Konstanten eines Quartetts aus Gl. (8) zunächst noch nicht feststeht, ob die mit 1 oder die mit 0 indizierten Konstanten dem Grundterm zukommen. Eine eindeutige Zuordnung ergibt sich hier erst durch Vergleich der aus einem Quartett bestimmten Werte mit den aus einem Dublett bestimmten, in denen nur einer der beiden γ -Werte vorkommt, also z.B. durch Vergleich von Ia mit Ib bei ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$.

Auch die *Intensitätssymmetrien* bei 4,2 °K geben Aufschluß. So folgt z.B. aus der Tatsache, daß nach Fig. 4c in dem Quartett I ${}^3H_4 \rightarrow b{}^3P_1$ die kurzwelligere π -Komponente schwächer ist als die langwelligere π -Komponente (und nicht umgekehrt), daß sie von der oberen ($\mu=1$) bei 4,2 °K schwach besetzten ZEEMAN-Komponente des Grundterms I ausgehen muß, und hieraus folgt wieder, daß die Komponente b von 3P_1 stärker aufspaltet als die Komponente I von 3H_4 (und nicht umgekehrt). Dieser Schluß wird wieder bestätigt durch die Tatsache, daß Linie II ${}^3H_4 \rightarrow b{}^3P_1$ (Linienaufspaltung = Aufspaltung von Term $b{}^3P_1$) stärker aufspaltet als die Linie I ${}^3H_4 \rightarrow b{}^3P_1$ (Linienaufspaltung = Aufspaltung von Term I 3H_4), vgl. Fig. 3.

*d) Bestimmung des g-Faktors,
der Eigenzustände und weiterer Matrixelemente des Kristallfeldes.*

Die physikalische Bedeutung der Konstanten γ ergibt sich direkt durch Vergleich von (7) mit (4): Es ist

$$\frac{\gamma \hbar c}{\mu_B} = g \sum_M |a_{JM}|^2 \cdot M. \quad (9)$$

Man kann also aus γ das Produkt aus dem (bisher unbekannten) Aufspaltungsfaktor g und der Summe $\sum_M |a_{JM}|^2 \cdot M$ bestimmen. Der Wert dieser, die Durchmischung der ψ_{JM} durch das elektrische Kristallfeld charakterisierenden Summe ist nach den in Tabelle 3 angegebenen Kristallzuständen bekannt, und zwar bei ${}^3P_{0,1}$ exakt, bei 1D_2 bis auf den Zahlenwert einer Konstanten a ¹.

¹ Beim Grundzustand 3H_4 können nähere Angaben nicht gemacht werden, da hier nur die drei tiefsten Kristallniveaus I, II und III bekannt sind.

Hieraus ergeben sich folgende experimentelle Bestimmungsmöglichkeiten:

1. Aus dem γ -Wert der b-Komponente von 3P_1 wird der g -Faktor bestimmt. Die Summe hat hier den Wert 1, also ergibt sich

$$g = 1,17 \quad \text{für} \quad ^3P_1 \quad (10)$$

gegenüber $g = 1,5$ im Grenzfall reiner RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung. Es liegt also, wie schon aus Abweichungen von der LANDÉschen Multipllettstruktur bekannt ist [10], keine RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung vor.

2. Aus dem Verhältnis der γ_1 -Werte für die a-Komponente und die b-Komponente von 1D_2 wird die noch unbekannte, in der Symmetrie C_{3v} (vgl. [6]) *reelle* Konstante (vgl. [4], Gl. (6))¹

$$a = \frac{W_{+1} - V_{22}}{V_{2-1}} \quad (11)$$

in den Eigenzuständen bestimmt. Beide Komponenten spalten mit negativem Vorzeichen auf ($\mu = -1$ geht nach oben). Die Eigenzustände für die oberen ZEEMAN-Komponenten sind demnach nach Tabelle 3:

bei Komponente a:

$$\left. \begin{array}{l} \text{mit} \\ u_2 = \frac{-1}{\sqrt{1+a^2}} (a\psi_{22} - \psi_{2-1}) \\ \sum_M |a_{JM}|^2 \cdot M = \frac{2a^2 - 1}{a^2 + 1}, \end{array} \right\} \quad (12)$$

bei Komponente b:

$$\left. \begin{array}{l} \text{mit} \\ u_{-1} = \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} (\psi_{22} + a\psi_{2-1}) \\ \sum_M |a_{JM}|^2 \cdot M = \frac{2 - a^2}{a^2 + 1}. \end{array} \right\} \quad (13)$$

Bei der Verhältnisbildung fällt der unbekannte g -Faktor heraus und nach Tabelle 4 ist

$$\frac{\gamma_1(b)}{\gamma_1(a)} = \frac{2 - a^2}{2a^2 - 1} = \frac{0,165}{0,426} = 0,388. \quad (14)$$

Somit ist

$$a^2 = 1,345 \quad (15)$$

und

$$a = \pm 1,16, \quad (16)$$

wobei das Vorzeichen unbekannt bleibt.

¹ Der Buchstabe a taucht hier in einer zweiten Bedeutung auf. Verwechslungen mit der a-Komponente eines Terms sind wohl nicht zu befürchten.

Hiermit kann zunächst rückwärts der g -Faktor bestimmt werden, da in Gl. (9) jetzt alle nötigen Größen bekannt sind. Man berechnet die rechtsstehende „Mischungssumme“ aus den Eigenzuständen der Tabelle 3 und entnimmt γ aus Tabelle 4. Aus der Aufspaltung einer der beiden Linien Ia mit $\gamma = 0,42_6$ oder Ib mit $\gamma = 0,16_5$ ergibt sich so der Wert

$$g = 1,26_7 \quad \text{für } {}^1D_2 \quad (16')$$

und nicht der Wert $g = 1,00$ der strengen RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung.

Ferner ergibt sich aus (16) und (11) (Bezeichnungen wie in [4])

$$V_{2-1} = \pm \frac{W_{\pm 1} - V_{22}}{1,16}, \quad (17)$$

$$V_{2-1}^2 = \frac{(W_{\pm 1} - V_{22})^2}{1,35}. \quad (18)$$

Die Gl. (18) bildet zusammen mit den aus [4] entnommenen beiden Gleichungen

$$W_{\pm 1} = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) + \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{2-1}^2}, \quad (19)$$

$$W_{\pm 2} = \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) - \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4V_{2-1}^2} \quad (20)$$

ein System von drei Gleichungen, aus denen die drei Matrixelemente V_{11} , V_{22} und V_{2-1} des elektrischen Kristallfeldes bestimmt werden können¹. Dabei ist $W_{\pm 1}$ bzw. $W_{\pm 2}$ der vom Termschwerpunkt aus gemessene Termwert der b - bzw. a -Komponente von 1D_2 . Ihre Zahlenwerte sind bei 20,4 °K (vgl. Tabelle 1)

$$\left. \begin{aligned} W_{\pm 1} &= +16,15 \text{ cm}^{-1} \\ W_{\pm 2} &= -31,52 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Aus ihnen ergeben sich als Lösung von quadratischen Gleichungen zwei Sätze von Matrixelementen, nämlich

$$V_{11} = -31,57 \text{ cm}^{-1}, \quad V_{22} = +16,20 \text{ cm}^{-1}, \quad |V_{2-1}| = 0,043 \text{ cm}^{-1} \quad (22)$$

oder

$$V_{11} = -4,23 \text{ cm}^{-1}, \quad V_{22} = -11,14 \text{ cm}^{-1}, \quad |V_{2-1}| = 23,57 \text{ cm}^{-1}, \quad (22')$$

wovon natürlich nur einer richtig sein kann. Und zwar ist wahrscheinlich der zweite richtig, da $V_{2-1} = 0$ Rotationssymmetrie bedeuten würde, die nicht vorliegt (vgl. [6]).

¹ Ohne die Messung des ZEEMAN-Effektes wäre diese Bestimmung nicht möglich.

e) ZEEMAN-Effekt am PrMg-Nitrat , $\S \perp X$.

Steht das Magnetfeld senkrecht zur Kristallachse, etwa in x -Richtung, so wird die p -zählige Kristallsymmetrie zerstört und die Zustände (1), (1') sind nicht mehr richtige Zustände nullter Näherung für den ZEEMAN-Effekt.

An ihre Stelle treten (vgl. [8]) Linearkombinationen

$$U_J = \alpha u_J + \beta u'_J \quad \alpha \alpha^* + \beta \beta^* = 1, \quad (23)$$

$$U'_J = -\beta^* u_J + \alpha^* u'_J, \quad (23')$$

und für den linearen ZEEMAN-Effekt folgt

$$W = \frac{\mu_B H}{\hbar} (U_J, T_x U_J) = \alpha^* \beta (u_J, T_x u'_J) + \text{konj}, \quad (24)$$

$$W' = \frac{\mu_B H}{\hbar} (U'_J, T_x U'_J) = -W. \quad (24')$$

Wie man leicht nachrechnet¹, ist für alle in Tabelle 3 angegebenen angeregten Zustände

$$(u_J, T_x u'_J) = 0 = W, \quad (25)$$

d.h., es existiert in der behandelten Näherung kein linearer ZEEMAN-Effekt, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Es sei noch einmal betont, daß dies Ergebnis keine prinzipielle Ursache hat, sondern nur von der speziellen, durch die niedrigen J -Werte bedingten Form unserer Zustände u_J herrührt und somit eine Probe auf die Richtigkeit dieser Zustände darstellt. — Allerdings gilt das nur für die in Tabelle 3 behandelten angeregten Zustände, nicht für die Komponenten des Grundzustands 3H_4 , die nicht so leicht theoretisch angebar sind. Hier verlangt umgekehrt das Experiment eine Form (23), die den linearen ZEEMAN-Effekt verbietet.

5. ZEEMAN-Effekt der Kristallhyperfeinstruktur.

Unter der KHFS werden nach [15] folgende beiden, vielleicht ihrer Ursache nach verschiedenen Strukturen der Absorptionslinien zusammengefaßt:

1. Deutlich abgesetzte Satelliten auf beiden Seiten der Linie. Sie werden im folgenden mit s_1, s_2, \dots bezeichnet, wobei die ungeraden

¹ Vgl. etwa die Zusammenstellung der \mathfrak{L} -Matrixelemente in CONDON-SHORTLEY, *Theory of Atomic Spectra*. Cambridge 1951.

Indizes für die langwellige, die geraden Indizes für die kurzwellige Seite einer Linie verwendet werden; 2. eine nicht aufgelöste Struktur des Linienzentrums. Die zentrale Linienstruktur bleibt auch in den stärksten Magnetfeldern unaufgelöst, d. h. die Absorptionslinien spalten nach den unter Ziffer 4 behandelten Gesetzen auf, so, als ob sie frei von einer Struktur wären. Die Komponenten der Struktur werden also im Magnetfeld von den zu $\mu = 1$ bzw. $\mu = -1$ gehörenden ZEEMAN-Komponenten „mitgenommen“. Das magnetische Moment der einzelnen Komponenten der zentralen KHFS ist also praktisch das durch den μ -Wert bestimmte Moment einer der ZEEMAN-Komponenten; Komponenten mit einem gänzlich anderen magnetischen Moment kommen in der zentralen KHFS nicht vor.

Dasselbe gilt für die Satelliten. Fig. 3 und Fig. 4 zeigen deutlich, wie sie von den „zugehörigen“ ZEEMAN-Komponenten „mitgenommen“ werden. Unter „zugehörigen“ ZEEMAN-Komponenten sind dabei diejenigen gleicher Polarisation verstanden, also z. B. die π -Komponenten bei $I^3H_4 \rightarrow b^3P_1$, oder die σ -Komponenten bei $I^3H_4 \rightarrow a^3P_1$. Die Verschiebung der Satelliten durch das Magnetfeld erfolgt nach Fig. 3 in einigen Fällen etwa parallel zu der zugehörigen ZEEMAN-Komponente, d. h. mit etwa dem gleichen magnetischen Moment (Beispiel: $I^3H_4 \rightarrow b^3P_1$). In anderen Fällen (Beispiel: $I^3H_4 \rightarrow a^3P_0$) erfolgt die Verschiebung jedoch nicht parallel zur ZEEMAN-Komponente, d. h. mit einem (nach oben oder unten) geänderten magnetischen Moment. Das scheint vor allem dann einzutreten, wenn die Lage der Satelliten ohne Feld nicht symmetrisch zur zentralen Linie ist; in diesem Fall wird die entferntere Linie weniger stark als die eng benachbarte verschoben. In keinem Fall wurde eine Aufspaltung eines Satelliten beobachtet. Sie entsprechen also anscheinend Übergängen zwischen Zuständen im Kristall, die ein magnetisches Moment haben und trotzdem einfach sind. Die modellmäßigen Ursachen für dieses ungewöhnliche Verhalten sind nicht geklärt. Es wird aber dadurch die Möglichkeit ausgeschlossen, die KHFS als Überlagerung der Spektren mehrerer Ionensorten an energetisch verschiedenen Gitterplätzen zu deuten.

6. ZEEMAN-Effekt der Schwingungslinien.

Wie auf Grund der früher [5] mitgeteilten Eigenzustände zu erwarten, spalten mit den Elektronensprunglinien auch die zugehörigen Schwingungslinien auf. Wegen der schon ohne Feld sehr engen Lage der Schwingungslinien entsteht dabei ein fast lückenloses System von einander überlappenden Linien (Pseudokontinuum), so daß die Ausmessung der Aufspaltung nicht möglich ist.

7. ZEEMAN-Effekt an $\text{Nd}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Der im bisherigen Teil dieser Arbeit beschriebene Kristall von PrMg -Nitrat war aus den unter Ziffer 2 dargelegten Gründen mit etwas Nd^{+++} verunreinigt. Die sehr schwachen Linien dieser Verunreinigung ließen einen interessanten ZEEMAN-Effekt erkennen. Deshalb wurde das Spektrum eines sehr reinen Einkristalls von $\text{Nd}_2\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ bei $20,4^\circ\text{K}$ im Magnetfeld untersucht. Es sei jedoch gleich darauf hingewiesen, daß das Spektrum dieses Nd-Salzes bisher noch nicht analysiert werden konnte. Da ferner die experimentelle Arbeit aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden mußte, soll auf die genaue Wiedergabe ihrer Ergebnisse zugunsten einer mehr kursorischen Beschreibung verzichtet werden. Dabei beschränken wir uns auf die Liniengruppen D und D' und bezeichnen die Linien wie in [11] (vgl. Spektrum und Termschemata in den dortigen Fig. 2 und 4). Beobachtet wurden bei unserer Schichtdicke die Linien $D \text{ Ia, b, c, IIa, b, c}$ und $D' \text{ Ia, c}$.

Da das Nd^{+++} -Ion eine ungerade Elektronenzahl hat, sind alle seine Elektronenterme zweifach entartet. Sie gehören entweder zu $\mu = \{\pm \frac{1}{2}\}$ oder zu $\mu = \{\pm \frac{3}{2}\}$, vgl. etwa [9]. Im achsenparallelen Magnetfeld sollte jeder Term, im dazu orthogonalen Magnetfeld nur jeder Term mit $\mu = \{\pm \frac{1}{2}\}$ linear aufspalten. Die tatsächlich beobachteten Aufspaltungen sind die folgenden:

1. § X . Die Linien IIa, b, c der Gruppe D zeigen eine kräftige Aufspaltung (Größenordnung mindestens wie bei den Linien des Pr^{+++} -Ions) von etwa gleicher Größe in scheinbare Dubletts, d.h. Quartetts, deren Komponenten paarweise annähernd zusammenfallen. Da den drei Linien der II-Term des Grundzustandes gemeinsam ist, zeigt dieser Term offenbar eine kräftige Aufspaltung, die wesentlich größer ist als die der drei angeregten Terme a, b, c. Die drei Linien Ia, b, c dagegen zeigten nur eine sehr kleine Aufspaltung. Der I-Term spaltet also auch nur wenig auf. Desgleichen spaltet $D' \text{ Ia}$ nur relativ wenig auf.

2. § $\perp X$. Hier ist das Erscheinungsbild gerade umgekehrt wie bei § X . Die Linien $D \text{ IIa, b, c}$ spalten im Rahmen der Meßgenauigkeit gar nicht, die Linien $D \text{ Ia, b, c}$ dagegen kräftig in Dubletts auf. Auch die D' -Linien zeigen eine kräftige Aufspaltung, und zwar $D' \text{ Ia}$ in ein Quartett, $D' \text{ Ic}$ in ein Dublett.

Der eine von uns (H.) dankt dem Direktorium des CNRS für die Erlaubnis, im Laboratoire des Basses Températures et du grand Electro-Aimant arbeiten zu dürfen, Herrn Prof. P. JACQUINOT für die lebenswürdige Aufnahme in sein Institut, sowie dem Herrn Niedersächsischen Kultusminister für die Gewährung einer Reisebeihilfe.

Ferner danken wir Herrn Dr. SPÖNDLIN für die Verflüssigung der Gase und Frau Dr. HELLWEGE für Hilfe bei der Auswertung der Platten.

Literatur.

- [1] BECQUEREL, JEAN: Ab 1906. Zusammenfassung: Notice sur les travaux scientifiques, 2 fascicules 1934 et supplément 1943. — [2] BETHE, H.: Z. Physik **60**, 218 (1930). — [3] HELLWEGE, K.-H.: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. **1947**, 58. — Naturwiss. **34**, 225 (1947). — HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 62, 85 (1951). — [4] HELLWEGE, A.-M. u. K. H.: Z. Physik **130**, 549 (1951). — [5] HELLWEGE, A.-M. u. K. H.: Z. Physik **133**, 174 (1952). — [6] HELLWEGE, A.-M. u. K. H.: Z. Physik **135**, 92 (1953). — [7] MERZ, A.: Ann. Physik (5) **28**, 569 (1937). — [8] HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **127**, 513 (1950). — [9] HELLWEGE, K.-H.: Ann. Physik (6) **4**, 95, 357 (1948). — [10] GOBRECHT, H.: Ann. Physik (5) **31**, 755 (1938). — [11] HELLWEGE, K.-H.: Z. Physik **113**, 192 (1939). — [12] HELLWEGE, A.-M. u. K.-H.: Z. Physik **133**, 174 (1952). — [13] COUDER, A.: Bull. Soc. franç. Phys. **1937**, 99 S. — [14] HELLWEGE, K. H.: Gazz. chim. ital. **82**, 468 (1952). — [15] HELLWEGE, A.-M. u. K.-H.: Z. Physik **135**, 615 (1953).

Bellevue, Institut des Basses Températures et du Grand Electro-Aimant.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

Berechnung des Ablaufs von Funken mit Widerstand und Selbstinduktion im Stromkreis.

Von
W. WEIZEL.

Mit 9 Figuren im Text.

(Eingegangen am 1. Juni 1953.)

Für den Ablauf kurzdauernder Funken werden drei Gleichungen unter der Voraussetzung aufgestellt, daß während des elektrischen Vorgangs keine nennenswerte Energie durch Ausstrahlung verloren geht und daß die Leitfähigkeit im Funkenkanal der Dichte der inneren Energie proportional ist. Alle Funken, die diese Bedingung erfüllen, können durch zwei Parameter gekennzeichnet werden, so daß jede Kombination dieser Parameter einen Funkentypus charakterisiert. Für einige solcher Typen werden die Funkengleichungen instrumentell integriert, und Spannung, Strom und Plasmaenergie als Funktionen der Zeit ermittelt. Für das Entnehmen der charakteristischen Parameter aus experimentellen Meßdaten können Anhaltspunkte gewonnen werden.

Unter einem Funken verstehen wir eine Entladung über eine Gasstrecke, welche von einem Kondensator gespeist wird und nur kurze Zeit dauert, bis der Kondensator entladen ist. Der Entladungsvorgang wird eingeleitet durch die sog. Zündung, welche spontan beim Erreichen einer gewissen Kondensatorspannung einsetzt, oder auch durch verschiedenartige künstliche Hilfsmittel etwas unterhalb der spontanen Zündspannung vorgenommen werden kann. Der Zündvorgang selbst erzeugt zwischen den Elektroden ein schlauchartiges thermisches Plasma, welches nur einen geringen Teil der im Kondensator gespeicherten Energie aufgenommen hat. Der eigentliche Zündvorgang ist nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Was in dieser Arbeit verfolgt werden soll, ist die weitere Entwicklung des durch die Zündung entstandenen Plasmas und die Entladung des Kondensators durch die nunmehr leitend gewordene Funkenstrecke. Während die eigentliche Zündung von Fall zu Fall individuelle Züge aufweisen kann¹, haben WEIZEL und ROMPE² gezeigt, daß sich der spätere Ablauf des Funkens nach einem Schema abwickelt, für welches man allgemeinere Gesetzmäßigkeiten aufstellen kann. Die wirkliche Durchrechnung der Vorgänge war aber

¹ Neuere Arbeiten darüber von MEEK, J. M.: Phys. Rev. **57**, 722 (1940); **58**, 195 (1940); **58**, 196 (1940). — LOEB, L. B., u. J. M. MEEK: J. Appl. Physics **11**, 438 (1940). — LOEB, L. B.: Proc. Phys. Soc. **60**, 501 (1948). — Rev. Mod. Phys. **20**, 151 (1948). — Phys. Rev. **74**, 210 (1948).

² ROMPE, R., u. W. WEIZEL: Z. Physik **122**, 636 (1944). — WEIZEL, W., u. R. ROMPE: Ann. Physik **1**, 285 (1947).

bisher nur möglich, wenn aus der Funkenstrecke und dem Kondensator ein Stromkreis gebildet wurde, dessen OHMSchen Widerstand und Selbstinduktion man vernachlässigen konnte. Diese einschneidenden Annahmen, welche niemals wirklich realisiert und nur selten im Experiment angenähert werden können, sollen nun fallen gelassen werden.

Die Funkengleichungen.

Ein Stromkreis bestehe aus einem Kondensator der Kapazität C einer Funkenstrecke der Länge l und den Zuleitungen vom Kondensator zur Funkenstrecke mit dem OHMSchen Widerstand R . Die Selbstinduktion des ganzen Kreises sei L .

Betrachtet man das Plasma des Funkens als einen zylindrischen Schlauch vom Radius ϱ und der Leitfähigkeit F , so gilt zwischen dem momentanen Strom I und der momentanen Kondensatorspannung U die Gleichung

$$\frac{lI}{\pi \varrho^2 F} + RI + L \frac{dI}{dt} = U. \quad (1)$$

Hierbei ist der Entladungsschlauch als ein Plasma von gleichmäßiger Leitfähigkeit und Temperatur betrachtet, d.h. für F ist ein Mittelwert der Leitfähigkeit über den Querschnitt einzusetzen. Der Skineffekt der Zuleitungsdrähte ist nicht berücksichtigt, was unter Umständen unzulässig sein kann. Zwischen Strom und Kondensatorspannung gilt die zweite Gleichung

$$I = -C \frac{dU}{dt}. \quad (2)$$

Eine dritte Gleichung können wir aus der Energiebilanz gewinnen. Die Stromwärme pro Längeneinheit der Funkenstrecke ist

$$\frac{I^2}{\pi \varrho^2 F}.$$

Sie vermehrt einerseits die innere Energie des Plasmas, andererseits deckt sie den Energieverlust durch Ausstrahlung. Ist u die innere Energie pro Volumeneinheit und s die Ausstrahlung pro Längeneinheit, so erhalten wir die dritte Gleichung

$$\frac{I^2}{\pi \varrho^2 F} = s + \frac{d}{dt} (\pi \varrho^2 u). \quad (3)$$

Dies sind drei Gleichungen für den zeitlichen Ablauf der Größen U , I , u und der Leitfähigkeit F . Es ist also noch eine weitere Gleichung erforderlich. Eine solche Beziehung besteht auch, weil sowohl die innere Energie, wie die Leitfähigkeit Funktionen der Plasmatemperatur sind. Es gibt daher einen Zusammenhang zwischen F und u , den wir auffinden oder wenigstens näherungsweise ermitteln müssen.

Sowohl F wie U steigen monoton mit der Temperatur an. Die Leitfähigkeit ist das Produkt von Ionendichte und Beweglichkeit. Die Beweglichkeit selbst ist reziprok zum Druck. Die innere Energie besteht zum Teil aus Ionisierungsenergie und dieser Teil ist der Ionendichte proportional. Die übrigen Anteile der kinetischen Energie und Anregungsenergie wachsen mit der Temperatur nicht genau so an, wie die Ionisierungsenergie, aber doch ähnlich. Dies hat zur Folge, daß die Leitfähigkeit der inneren Energie einigermaßen proportional ist. Wir machen daher den Ansatz

$$F = \frac{a u}{p}, \quad (4)$$

wo p den Druck und a eine für das Gas charakteristische und vom Druck unabhängige Konstante ist.

Diese Gesetzmäßigkeit gilt besser, als man zunächst erwarten sollte. Bei hohen Temperaturen, wo die Beweglichkeit durch die Ionenwechselwirkung herabgedrückt wird, nimmt auch die innere Energie nicht mehr im gleichen Maße zu, weil der Anteil der Anregungsenergie allmählich zurückgeht. Man darf also wohl die Gl. (4) als eine Annäherung betrachten, welche wesentlich besser ist, als man von einer so einfachen Beziehung erwarten sollte.

In der kurzen Zeit, in der sich die Entladung eines Kondensators in einem normalen Funken abspielt, kann nur wenig Energie ausgestrahlt werden, d. h. in Gl. (3) ist s nur eine kleine Größe. In guter Näherung können wir daher die Entladung des Kondensators durch

$$\frac{I^2}{\pi \varrho^2 F} = \frac{d}{dt} (\pi \varrho^2 u). \quad (5)$$

beschreiben, wenn die Dauer des Funkens durch Widerstand und Selbstinduktion der Zuleitung nicht zu sehr verzögert ist. Während der Entladung speichert das Funkenplasma die Energie auf und strahlt sie im wesentlichen erst nach der Entladung des Kondensators allmählich ab. Der Entladung folgt also eine Phase des Nachleuchtens, mit der wir uns hier nicht beschäftigen.

Führen wir (4) in (1) und (5) ein, so erhalten wir die Gleichungen

$$\frac{l p I}{\pi \varrho^2 a u} + R I + L \frac{dI}{dt} = U, \quad (6)$$

$$I = -C \frac{dU}{dt}, \quad (7)$$

$$\frac{p I^2}{\pi \varrho^2 a u} = \frac{d}{dt} (\pi \varrho^2 u). \quad (8)$$

Zur Berechnung des zeitlichen Verlaufs von U , I und u . Unmittelbar nach der Zündung fließt noch kein nennenswerter Strom, die Plasma-

energie ist noch gering und die Kondensatorspannung ist noch kaum verringert. Wir erhalten also die Randbedingungen

$$t = 0; \quad U = U_0; \quad I = 0; \quad u = 0, \quad (9)$$

wenn U_0 die ursprüngliche Spannung am Kondensator ist.

Zuerst vereinfachen wir diese Gleichungen, indem wir für die vor kommenden Größen geeignete Maßstäbe einführen. Die Spannung

$$U = x U_0 \quad (10)$$

messen wir in Bruchteilen x der Anfangsspannung des Kondensators, die Gesamtenergie des Plasmas

$$W = \pi \varrho^2 l u = y \frac{U_0^2 C}{2} \quad (11)$$

in Bruchteilen y der ursprünglichen Kondensatorenergie.

Für Widerstand und Selbstinduktion setzen wir

$$R = \frac{\rho l^2}{a} \cdot \frac{2}{U_0^2 C} \cdot B = \frac{\Theta B}{C}, \quad (12)$$

$$L = \frac{4 \rho^2 l^4}{a^2 U_0^4 C} K^2 = \frac{\Theta^2}{C} K^2, \quad (13)$$

worin die Abkürzung (Zeitkonstante)

$$\Theta = \frac{2 \rho l^2}{a U_0^2} \quad (14)$$

eine Größe von der Dimension einer Zeit ist. Machen wir für Zeit und Strom noch die Ansätze

$$t = T \tau, \quad (15)$$

$$I = \frac{C U_0}{T} z \quad (16)$$

und gehen damit in die Gln. (6), (7) und (8) ein, so erhalten wir

$$\frac{z \Theta}{y T} + B z \frac{\Theta}{T} + K^2 \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{dz}{d\tau} = x, \quad (17)$$

$$z = - \frac{dx}{d\tau}, \quad (18)$$

$$2 z^2 \frac{\Theta}{T} = y \frac{dy}{d\tau}. \quad (19)$$

Schon diese Umformung zeigt wichtige Gesetzmäßigkeiten. Setzt man $T = \Theta$, d.h. wählt man die Zeitkonstante Θ als Einheit der Zeit, so enthält das Gleichungssystem (17) bis (19) nur noch die beiden Parameter B und K . Wenn die Ausstrahlung während des Entladungsvorganges vernachlässigt werden darf und in dem Maße als zwischen Leit-

fähigkeit und innerer Energie die Gl. (4) gilt, lassen sich die Eigenschaften des Funkens, d. h. Druck p , Funkenlänge l , Gasart(a) und die äußeren Bedingungen, nämlich Anfangsspannung U_0 , Widerstand R , Selbstinduktion L und Kapazität C in zwei positive Konstante B und K zusammenfassen, sofern man Spannung, Strom, Energie und Zeit in geeigneten Maßeinheiten mißt. Funken mit denselben Werten von B und K verhalten sich ähnlich, d. h. sie zeigen bei diesen Maßstäben den gleichen Verlauf.

Die Zeitkonstante

$$\Theta = \frac{2pl^2}{aU_0^2} \quad (14)$$

wächst mit Druck und Funkenlänge und nimmt mit dem Quadrat der Anfangsspannung ab. Die Widerstandskonstante

$$B = R \cdot \frac{a}{pl^2} \cdot \frac{U_0^2 C}{2} \quad (20)$$

ist nicht nur dem Widerstand R , sondern auch der Kondensatorenergie $\frac{1}{2} U_0^2 C$ proportional und nimmt mit Druck und Funkenlänge ab. Der Widerstand der Zuleitungen wird deshalb bei Funken großer Energie unter sonst gleichen Bedingungen (gleiche Funkenstrecke, Druck und Gas) mehr zur Geltung kommen.

Die Konstante

$$K = \frac{1}{\Theta} \sqrt{LC} = \frac{a}{pl^2} \cdot \frac{U_0^2 C}{2} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (21)$$

wird ebenfalls um so größer werden, je größer die Kondensatorenergie ist. Man wird deshalb bei Funken großer Energie mit großen Werten von K und B rechnen müssen. Dies sind andererseits gerade die Funken, bei denen der Zeitmaßstab Θ klein ist.

Es ist indessen nicht nötig, sich sogleich auf den speziellen Zeitmaßstab $T = \Theta$ festzulegen. Eliminieren wir die Zeit mit

$$\frac{d}{d\tau} = -z \frac{\partial}{\partial x}, \quad (22)$$

so erhalten wir die beiden Gleichungen

$$\frac{z}{y} \frac{\Theta}{T} + Bz \frac{\Theta}{T} - K^2 \frac{\Theta^2}{T^2} z \frac{dz}{dx} = x \quad (22a)$$

und

$$2z \frac{\Theta}{T} = -y \frac{dy}{dx}. \quad (22b)$$

Wenn man jetzt noch z eliminiert, so verbleibt für y die verhältnismäßig einfache Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} + By \frac{dy}{dx} + \frac{K^2}{2} y \frac{dy}{dx} \frac{d}{dx} \left(y \frac{dy}{dx} \right) + 2x = 0. \quad (23)$$

Diese Gleichung ist immer dieselbe, gleichgültig, wie man den Zeitmaßstab gewählt hat und erhält nur die beiden Parameter B und K . Man kann einmal elementar integrieren, wobei man

$$y + \frac{B}{2} y^2 + \frac{K^2}{4} \left(y \frac{dy}{dx} \right)^2 + x^2 = \text{const} \quad (24)$$

erhält. Im Zeitpunkt $t=0$ ist $y=0$ und $x=1$, was der Integrationskonstanten den Wert 1 auferlegt. Wir erhalten also endlich für y die Differentialgleichung

$$2y + B y^2 + \frac{K^2}{2} \left(y \frac{dy}{dx} \right)^2 + 2x^2 - 2 = 0 \quad (25)$$

erster Ordnung, welche die Abhängigkeit der Plasmaenergie von der Spannung beschreibt. Diese Gleichung ist elementar nicht mehr lösbar und muß daher maschinell gelöst werden.

Die Transformation

$$\zeta = y^2 \quad (26)$$

liefert statt (25) die Gleichung

$$2\sqrt{\zeta} + B\zeta + \frac{K^2}{8} \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 + 2x^2 - 2 = 0, \quad (27)$$

welche für die maschinelle Integration noch etwas vorteilhafter ist. Hat man ζ als Funktion von x gefunden, so ergibt sich aus (22b)

$$z = -\frac{yT}{2\Theta} \frac{dy}{dx} = -\frac{T}{4\Theta} \frac{d\zeta}{dx}, \quad (28)$$

wodurch man den Strom als Funktion der Spannung erhält. Um den zeitlichen Ablauf zu finden, muß man auf (18) zurückgreifen und findet

$$\tau = -\int \frac{dx}{z} + \text{const} = \frac{4\Theta}{T} \int \frac{dx}{d\zeta/dx} + \text{const}. \quad (29)$$

Jetzt läßt sich leicht erkennen, daß man die Rechnung zunächst mit der Maßeinheit $T=\Theta$ durchführen kann.

Man erhält dann

$$z^{(0)} = -\frac{1}{4} \frac{d\zeta}{dx} \quad (30)$$

und

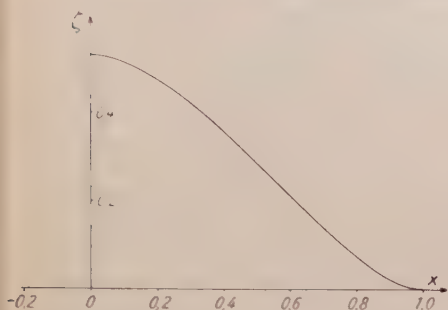
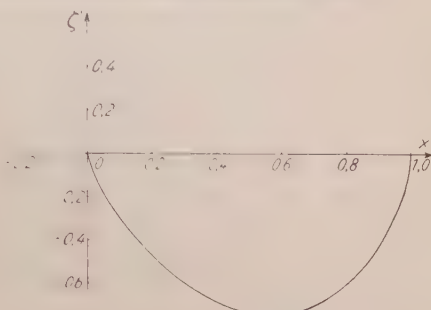
$$\tau^{(0)} = 4 \int \frac{dx}{d\zeta/dx} + \text{const}. \quad (31)$$

Mit einem anderen Zeitmaßstab T ist

$$z = \frac{T}{\Theta} z^{(0)}; \quad \tau = \frac{\Theta}{T} \tau^{(0)}. \quad (32)$$

Die maschinelle Integration.

Die instrumentelle Integration der Gln. (27) und (28) wurde von A. WALTHER und K.-J. LESEMAN mit Hilfe der Integrieranlage IPM-OTT

Fig. 1a. Die Funktion $\zeta(x)$ für $K=1/\sqrt{2}$; $B=1$.Fig. 1b. Die Funktion $\zeta'(x)$ für $K=1/\sqrt{2}$; $B=1$.

im Institut für Praktische Mathematik der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt, worüber eine gesonderte Mitteilung erscheint. Die Rechnung wurde für die Kombinationen der Parameter

$$K = 0; \quad 1/\sqrt{2}; \quad 2/\sqrt{2}; \\ 5/\sqrt{2}; \quad 10/\sqrt{2}$$

und

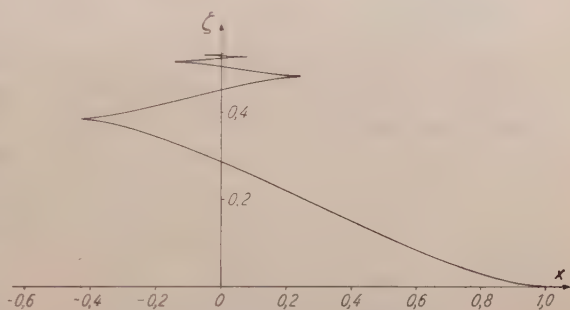
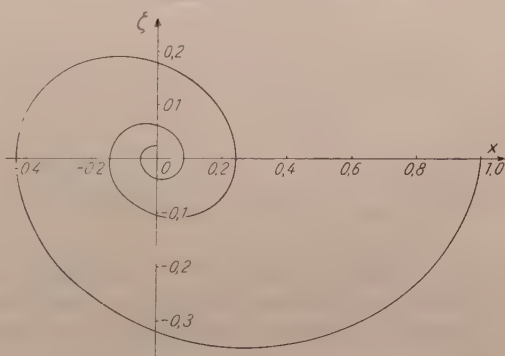
$$B = 0; \quad 0.2; \quad 1; \quad 4$$

genommen. Die Fig. 1a und 1b zeigen $\zeta(x)$ und $\zeta'(x)$ für $K=1/\sqrt{2}$; $B=1$; die Fig. 2a und 2b für $K=5/\sqrt{2}$; $B=1$.

Der Zeitablauf kann nicht vom Beginn des Funkens an ermittelt werden, sondern erst von

einem etwas späteren Zeitpunkt an, z.B. wenn die Spannung bereits um 2% abgesunken ist. Die Konstante in (31) haben wir so festgelegt, daß

$$\tau^{(0)} = 4 \int_{0.98} \frac{dx}{d\zeta/dx} \quad (33)$$

Fig. 2a. Die Funktion $\zeta(x)$ für $K=5/\sqrt{2}$; $B=1$.Fig. 2b. Die Funktion $\zeta'(x)$ für $K=5/\sqrt{2}$; $B=1$.

ist. Hiermit ist dem physikalischen Umstand Rechnung getragen, daß die angesetzten Gleichungen nicht den Zündvorgang, sondern erst den späteren Vorgang der Weiterentwicklung des Plasmas beschreiben.

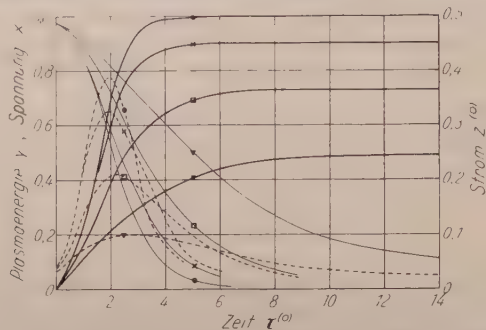


Fig. 3. Plasmaenergie γ (starker Strich); Kondensatorspannung x (schwacher Strich); Stromstärke $z^{(0)}$ (punktiert) für $K=0$; $\circ B=0$; $\times B=0,2$; $\square B=1$ und $\blacktriangledown B=4$ gegen die Zeit $\tau^{(0)}$ aufgetragen.

Die Funktion $\zeta(x)$ stellt das Quadrat der Plasmaenergie als Funktion der Spannung dar. Mit $\zeta'(x)$ hat man nach (30) den Strom als Funktion der Spannung, abgesehen von dem Faktor $-\frac{1}{4}$. Nachdem die Zeit $\tau^{(0)}$

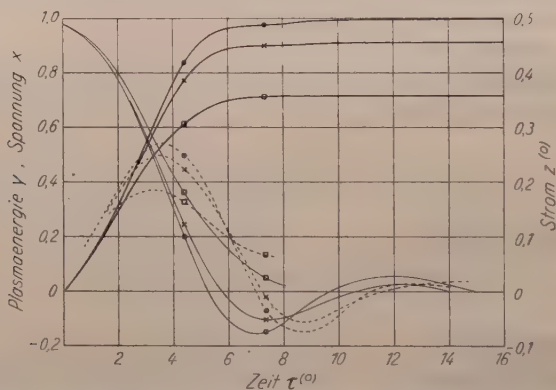


Fig. 4. Plasmaenergie γ (starker Strich); Kondensatorspannung x (schwacher Strich); Stromstärke $z^{(0)}$ (punktiert) für $K=\sqrt{2}$; $\circ B=0$; $\times B=0,2$; $\square B=1$ gegen die Zeit $\tau^{(0)}$ aufgetragen.

aus (33) als Funktion der Spannung ermittelt ist, können Spannung, Strom und Plasmaenergie als Funktionen der Zeit $\tau^{(0)}$ aufgetragen werden, wie dies in den Fig. 3, 4, 5, 6 und 7 geschehen ist.

Diskussion der Ergebnisse.

In der Fig. 3 ist der Grenzfall dargestellt, daß die Selbstinduktion K des Stromkreises vernachlässigt werden kann. Ist außerdem $B=0$, so spielt auch der Widerstand der Zuleitungen keine Rolle, und der zeitliche Verlauf des Stromes, das Absinken der Kondensatorspannung (x)

und der Aufbau der Plasmaenergie y wird allein durch die Funkenstrecke bestimmt. Das Plasma nimmt schließlich die ganze Energie des Kondensators auf, allerdings nähert man sich diesem Grenzzustand erst, nachdem Strom und Spannung bereits ziemlich klein geworden sind, also nachdem der Kondensator praktisch entladen ist.

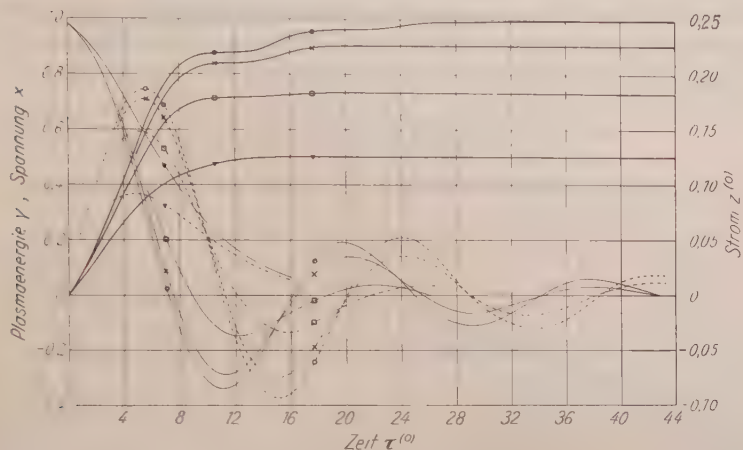


Fig. 5. Plasmaenergie y (starker Strich); Kondensatorspannung x (schwacher Strich); Stromstärke $z^{(0)}$ (punktiert) für $K=2\sqrt{2}$; $\circ B=0$; $\times B=0,2$; $\square B=1$ und $\blacktriangledown B=4$ gegen die Zeit $\tau^{(0)}$ aufgetragen.

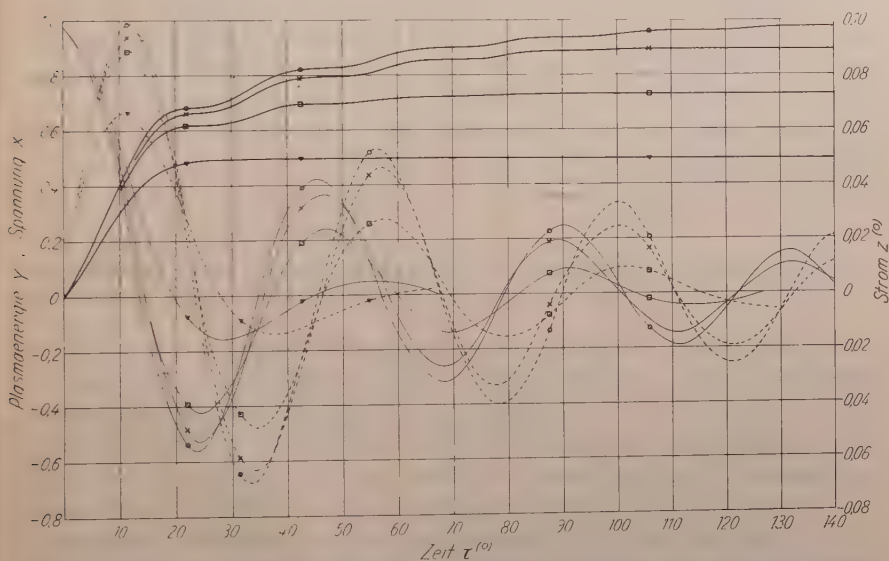


Fig. 6. Plasmaenergie y (starker Strich); Kondensatorspannung x (schwacher Strich); Stromstärke $z^{(0)}$ (punktiert) für $K=5\sqrt{2}$; $\circ B=0$; $\times B=0,2$; $\square B=1$ und $\blacktriangledown B=4$ gegen die Zeit $\tau^{(0)}$ aufgetragen.

Die Kurven für $B=0,2$; $B=1$ und $B=4$ zeigen den Einfluß des Widerstandes der Zuleitungen. Der Widerstand verlangsamt den Spannungsabfall, reduziert das Maximum des Entladungsstromes bedeutend und verzögert sein Eintreten ein wenig. Das Plasma nimmt nur mehr den Bruchteil

$$\gamma_m = \frac{\sqrt{1+2B}-1}{B} \quad (34)$$

der Kondensatorenergie auf, der bei $B=4$ auf 50% abgesunken ist.

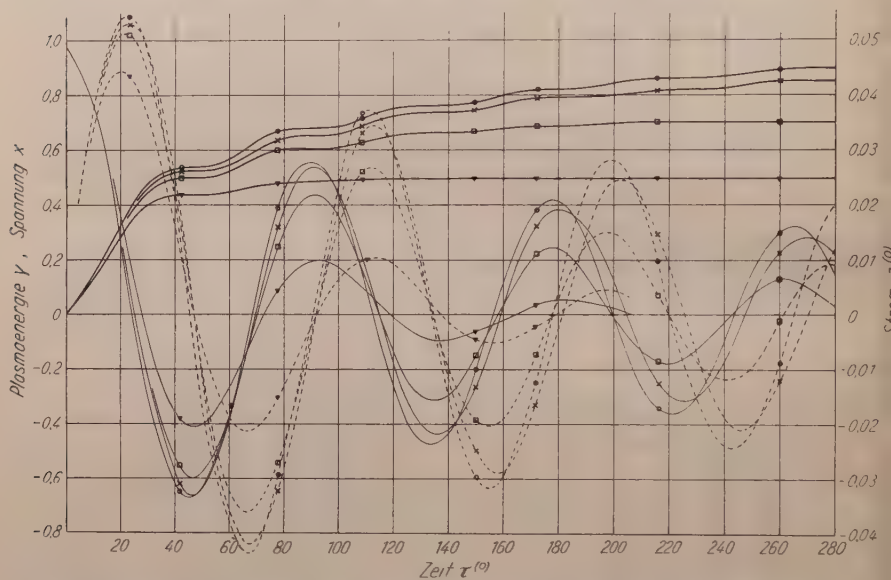


Fig. 7. Plasmaenergie γ (starker Strich); Kondensatorspannung x (schwacher Strich); Stromstärke $x^{(0)}$ (punktiert) für $K=10\sqrt{2}$; \circ $B=0$; \times $B=0,2$; \square $B=1$ und \blacktriangledown $B=4$ gegen die Zeit $\tau^{(\mu)}$ aufgetragen.

Die Fig. 4 für $K=\sqrt{2}$ zeigt, wie sich das Bild ändert, wenn der Stromkreis eine mittlere Selbstinduktion besitzt. Hier sind die Kurven für $B=0$; $B=0,2$ und $B=1$ dargestellt. Die Selbstinduktion verlangsamt den Vorgang und verursacht einen periodischen Ablauf von Strom und Spannung. In dieser Figur ist gerade ein Fall gezeigt, in dem die Selbstinduktion bei kleinem Widerstand ($B=0$; $B=0,2$) eben noch eine, allerdings durch die Funkenstrecke stark gedämpfte Schwingung hervorbringt, während wir bei größerem Widerstand ($B=1$) schon einen aperiodischen Funkenablauf haben.

Die Fig. 5 zeigt den Strom-, Spannungs- und Plasmaenergieverlauf bei $K=2\sqrt{2}$ und die Widerstandswerte $B=0$, $B=0,2$, $B=1$ und $B=4$. Die durch die Selbstinduktion bewirkte Periodizität ist schon sehr ausgeprägt, der Einfluß der Funkenstrecke selbst tritt gegenüber den Eigen-

schaften des äußeren Stromkreises zurück, ist aber noch maßgebend für die Abnahme der Maxima von Strom und Spannung bei $B=0$.

Bei noch größerer Selbstinduktion ($K=5 \frac{1}{2}$, $K=10 \frac{1}{2}$) tritt der Schwingungscharakter der Entladung immer mehr in den Vordergrund.

Es muß beachtet werden, daß U bzw. $x = U/U_0$ die Spannung am Kondensator und nicht die Spannung an der Funkenstrecke bedeutet. An der Funkenstrecke selbst liegt die Spannung

$$U_0 \frac{z}{y} \frac{\Theta}{T} = U_0 \frac{z^{(0)}}{y},$$

so daß

$$\frac{z^{(0)}}{y}$$

der Bruchteil der ursprünglichen Kondensatorspannung ist, der am Funken selbst liegt. So lange y noch steigt, zeigt also die Funkenspannung einen anderen Verlauf als der Strom, im Lauf der Entladung unterscheiden sich aber Spannungsverlauf und Stromverlauf nur mehr durch den Maßstab, weil der Widerstand des Funkens sich kaum noch ändert.

Selbst wenn im späteren zeitlichen Verlauf Maxima und Minima auftreten, zeigt die Entladung im Anfang noch nicht den Verlauf, der einer gedämpften Schwingung entspricht. Erst wenn die Plasmaenergie ihren asymptotischen Wert nahezu erreicht hat, nähert sich der Verlauf einem gedämpften Schwingungsvorgang. Hieraus können wir eine Bedingung dafür ablesen, daß überhaupt Nulldurchgänge von Strom und Spannung eintreten, wenn wir die Endwerte (34) der Plasmaenergie in die Gln. (17) und (18) für y einsetzen. Mit $z^{(0)} = z\Theta/T$ und $\tau^{(0)} = \tau T/\Theta$ erhalten wir dann den asymptotischen Verlauf

$$B z^{(0)} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1+2B-1}} \right) + K^2 \frac{dz^{(0)}}{d\tau^{(0)}} = x$$

$$z^{(0)} = - \frac{dx}{d\tau^{(0)}}$$

was die asymptotische Schwingungsgleichung

$$K^2 \frac{d^2 x}{d\tau^{(0)2}} + B \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1+2B-1}} \right) \frac{dx}{d\tau^{(0)}} + x = 0$$

ergibt. Ist

$$K < \frac{1}{4} (1 + 2B + \sqrt{1+2B}), \quad (35)$$

so bleibt auch der asymptotische Vorgang aperiodisch. Der kleinste Wert von K , bei dem im Endverlauf noch Nulldurchgänge möglich sind, ergibt sich für $B=0$ zu

$$K = \frac{1}{2}. \quad (35a)$$

Wir werfen noch einen Blick auf den Aufbau des Plasmas, der durch die Plasmaenergie veranschaulicht wird. Beim ersten Maximum des Stromes erreicht die Plasmaenergie meist etwa $\frac{2}{3}$ ihres Endwertes. Nur wenn B und K sehr verschieden sind, bleibt sie erheblich hinter diesem Wert zurück. Beim schwingenden Funken steigt sie in schwachen Pulsationen weiter auf den Endwert an. Charakteristisch ist, daß bei kleiner Selbstinduktion und größerem Widerstand erst verhältnismäßig niedrige Plasmaenergien beim ersten Strommaximum vorliegen. Das hat zur Folge, daß solche Funken erst ihre volle Leuchtkraft entfalten, nachdem der elektrische Vorgang im wesentlichen beendet ist. Wird allerdings die Dauer des Funkens durch hohe Induktion oder Widerstand zu sehr verlängert, so wird unser Rechenergebnis vom wirklichen Verlauf allmählich abweichen, weil wir den Energieverlust des Plasmas durch Ausstrahlung nicht berücksichtigt haben.

Vergleich mit experimentellem Material.

Die im vorigen Absatz errechneten Gesetzmäßigkeiten ergeben ein durchaus plausibles Bild vom Ablauf kurzdauernder Funken. Die Voraussetzung, daß während des Ablaufs der elektrischen Vorgänge keine nennenswerte Energie durch Ausstrahlung verloren gehen soll, beschränkt die Theorie auf Entladungen, bei denen der Kondensator in sehr kurzer Zeit, sagen wir höchstens 10^{-7} sec entladen wird. Bei längerer Funkendauer müßte man die Ausstrahlung berücksichtigen, wodurch das Gleichungssystem erheblich komplizierter werden würde.

Gerade Funken von so kurzer Dauer lassen sich aber nur schwer genau ausmessen, jedenfalls fehlt es zur Zeit noch an genauen und systematischen Messungen solcher Funken. Vor allem fehlt es aber an systematischen Gesichtspunkten, nach denen Messungen an diesen Funken angestellt werden können.

Solche Gesichtspunkte aus den theoretischen Ansätzen zu gewinnen, wäre wohl die nächste Aufgabe. Es wäre insbesondere wichtig, experimentell nachzuprüfen, ob die Leitfähigkeit des Plasmas der Dichte der inneren Energie proportional ist und ob das Plasma während der Entladung nennenswerte Energie durch Ausstrahlung verliert. Soweit zwischen Theorie und Messungen Übereinstimmung besteht, könnte man diese Annahmen als richtig betrachten. Indem Maße als Diskrepanzen bestehen, müßte man entweder auf beträchtliche Ausstrahlung während des elektrischen Vorganges oder auf einen erheblich anderen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Energiedichte schließen.

Den gemessenen zeitlichen Verlauf eines Funkens mit dem berechneten zu vergleichen, ist allerdings gar nicht einfach, weil man zunächst ja nicht weiß, zu welchen Werten der Parameter K und B die Meßdaten gehören.

Als bekannt darf man sicher die Anfangsspannung U_0 , die Kapazität C des Kondensators, den Widerstand R und die Selbstinduktion L des Funkenkreises annehmen. Nur wenn L und R sehr klein sind, können über diese Größen Zweifel bestehen. Auch der Druck p und die Funkenlänge l sind bekannt, dagegen wird man den Radius ϱ des Funkenkanals gewöhnlich nicht oder nur sehr ungenau kennen. Von der Größe a dürfte höchstens die Größenordnung geschätzt werden können. Dies hat zur Folge, daß man nichts Genaues über die Zeitkonstante weiß und deshalb auch nicht die Zahlwerte von B und K kennt. Dagegen kann man

$$\frac{K}{B} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (36)$$

aus den Versuchsdaten entnehmen.

Mißt man nun experimentell die Funktionen $U(t)$ und $I(t)$, so kann man leicht aus $U(t)$ die Funktion

$$x(t) = \frac{U(t)}{U_0}$$

errechnen. Setzt man $T=1$, so ist $\tau=t$ und

$$z = \frac{I}{C U_0}$$

und man gewinnt die experimentellen Funktionen

$$x(\tau) = \frac{U(\tau)}{U_0} \quad \text{und} \quad z(\tau) = \frac{I(\tau)}{C U_0}. \quad (37)$$

Ohne Kenntnis der Zeitkonstante Θ kann man aber weder τ in $\tau^{(0)}$ noch z in $z^{(0)}$ umrechnen, was notwendig wäre, um die beobachteten Kurven (37) mit den theoretischen zu vergleichen.

Die Zeitkonstante Θ könnte man ermitteln, wenn es gelänge, K und B einzeln aufzufinden. Zunächst erkennt man aus (20) und (24), daß K und B beide anwachsen, wenn man die Kapazität C vergrößert und zwar B proportional C , dagegen K nur proportional \sqrt{C} .

Wenn die Zündung nicht künstlich eingeleitet wird, kann man

$$\frac{U_0^2}{p l}$$

bei einem festen Wert halten. Man kann dann unter Festhalten aller übrigen Bedingungen B und K um einen Faktor f vergrößern, indem man den Druck f mal größer macht und die Funkenstrecke f mal kleiner. Auf diese Weise läßt sich erreichen, bei gleichem Verhältnis K/B mit großen oder kleinen Einzelwerten von K und B zu arbeiten. Bei der Durchführung von experimentellen Reihenuntersuchungen sollte auf solche Gesetzmäßigkeiten geachtet und K/B konstant gehalten werden, um theoretisch deutbares Material zu erhalten.

Wir erheben nun die Frage, ob man vielleicht aus dem gemessenen Verlauf der Funktionen $x(\tau)$ und $z(\tau)$ selbst entnehmen kann, zu welchen Werten K und B sie gehören. Man kann sich zunächst der Zeit entledigen und z als Funktion von x auftragen, d. h. die Kennlinie des Funkens zeichnen. Die Werte x_m bei denen die Maxima von z auftreten, sind dann unabhängig von den Maßstäben für Strom und Zeit und müßten grundsätzlich dazu ausreichen um K und B einzeln zu bestimmen, wenn K/B bekannt ist.

Bestimmung von K und B aus den Meßdaten.

Alle Kennlinien

$$z = z(x)$$

zeigen wenigstens ein Maximum. Ob noch weitere Maxima vorhanden sind, hängt vom Verhältnis K/B ab. Man wird also versuchen, den Wert x_1 , bei dem der Strom sein erstes Maximum besitzt, dazu benutzen, um K und B zu ermitteln. Auch dies stößt jedoch auf Schwierigkeiten, und zwar aus folgendem Grund. In Gl. (25) rührt das Glied $2y$ von der Funkenstrecke, das Glied $B y^2$ vom äußeren Widerstand und das Glied $K^2 \left(y \frac{dy}{dx} \right)^2$ von der Selbstinduktion her. Je größer K und B sind, desto weniger wird der Entladungsvorgang von der Funkenstrecke selbst beeinflußt und desto mehr nähert er sich dem Einschwingvorgang, den man beobachten würde, wenn die Funkenstrecke selbst keinen Widerstand besäße und einfach einen Kurzschluß darstellte.

Je größer also K und B sind, desto geringer ist der Einfluß der Zeitkonstante θ , in der die vom Funken selbst herrührenden Einflüsse zusammengefaßt sind, auf den Verlauf der Entladung. In jedem Falle werden aber die Eigenschaften der Funkenstrecke im Anfangsstadium der Entladung stärker zum Ausdruck kommen, als in den späteren Stadien, weil der Eigenwiderstand des Funkens am Anfang noch am größten ist. In der Spannung x_1 , bei der das erste Strommaximum eintritt, wird also noch der Einfluß von θ erkennbar sein, und einige Aussicht bestehen, K und B einzeln zu bestimmen.

Wir versuchen zunächst festzustellen, wie stark sich der Eigenwiderstand der Funkenstrecke auf x_1 auswirkt. Zu diesem Zwecke berechnen wir die x_1 für den Fall, daß der Eigenwiderstand des Funkens ganz vernachlässigt werden kann. In diesem Fall reduziert sich (6) auf

$$RI + L \frac{dI}{dt} = U,$$

was mit

$$I = C \frac{dU}{dt}$$

ohne die Gl. (8) zur Berechnung ausreicht. Wir eliminieren I und führen x statt U ein und erhalten

$$RC \frac{dx}{dt} + LC \frac{d^2x}{dt^2} + x = 0$$

mit der Randbedingung

$$t = 0; \quad x = 1; \quad \frac{dx}{dt} = 0.$$

Ist

$$4LC > R^2C^2 \quad \text{oder} \quad \frac{K}{B} > \frac{1}{2}, \quad (38)$$

so finden wir die Lösung

$$x = \frac{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}{\omega} e^{-\alpha t} \cos(\omega t - \varphi) \quad (39)$$

mit den Abkürzungen

$$\alpha = \frac{R}{2L}; \quad \omega = \frac{\sqrt{4LC - R^2C^2}}{2LC} \quad (40)$$

und

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\alpha}{\omega}; \quad \cos \varphi = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}; \quad \sin \varphi = \frac{\alpha}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}. \quad (41)$$

Ferner ist

$$z = -\frac{dx}{dt} = \frac{\omega^2 + \alpha^2}{\omega} e^{-\alpha t} \sin \omega t. \quad (42)$$

Das erste Maximum von z tritt zu einer Zeit t_m auf, für welche wir aus $dz/dt = 0$

$$\omega t_m = \frac{\pi}{2} - \varphi$$

finden. Setzt man dies in (42) und (39) ein, so ergibt sich das erste Strommaximum

$$z_1 = \frac{\omega^2 + \alpha^2}{\omega} e^{-\frac{\alpha}{\omega} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)} \cos \varphi \quad (43)$$

und die zugehörige Spannung

$$x_1 = \left. \begin{aligned} & \frac{2\alpha}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}} e^{-\frac{\alpha}{\omega} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)} \\ & = \frac{2\frac{\alpha}{\omega}}{\sqrt{1 + (\alpha/\omega)^2}} e^{-\frac{\alpha}{\omega} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)}. \end{aligned} \right\} \quad (43a)$$

Nun ist

$$\frac{\alpha}{\omega} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4L}{R^2C} - 1}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4K^2}{B^2} - 1}} \quad (44)$$

und

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\frac{4K^2}{B^2} - 1}}. \quad (45)$$

Wenn

$$K < \frac{1}{2}$$

ist, treten an Stelle von (39) und (42) die Gleichungen

$$x = \frac{1}{2\beta} e^{-\alpha t} \{(\alpha + \beta) e^{\beta t} - (\alpha - \beta) e^{-\beta t}\} \quad (46)$$

und

$$z = \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\beta} e^{-\alpha t} (e^{\beta t} - e^{-\beta t}) \quad (47)$$

mit

$$\beta = \alpha \sqrt{1 - \frac{4L}{R^2 C}} = \alpha \sqrt{1 - \frac{4K^2}{B^2}}. \quad (48)$$

Das erste Strommaximum

$$z_1 = \sqrt{\alpha^2 - \beta^2} \left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \right)^{\frac{\alpha}{2\beta}} \quad (48a)$$

tritt zur Zeit

$$t_1 = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta} \quad (49)$$

und bei der Spannung

$$x_1 = \frac{B}{K} \left(\frac{1 - \frac{\beta}{\alpha}}{1 + \frac{\beta}{\alpha}} \right)^{\frac{\alpha}{2\beta}} \quad (50)$$

ein. Unabhängig von K und B einzeln läßt sich also x_1 als Funktion von K/B berechnen, wenn man den Eigenwiderstand des Funkens vernachlässigt. Für jedes Verhältnis K/B erhalten wir auf diese Weise einen Grenzwert, welchem x_1 zustreben muß, wenn K und B beide groß werden. In der Fig. 8 sind diese Grenzwerte x_1 gegen B/K aufgetragen.

Andererseits kann man für die hier durchgerechneten Kombinationen der Parameter B und K die Spannungen x_1 entnehmen, bei denen das Strommaximum eintritt. Will man möglichst genaue Zahlwerte erhalten, so darf man allerdings nicht aus Kurven, in denen $\zeta' = -4z^{(0)}$ gegen x aufgetragen ist, den Ort des Maximums ablesen, weil dann x_1 ungenau wird. Besser greift man zur Gl. (17), führt

$$z^{(0)} = \frac{z \Theta}{T}$$

ein und erhält für $dz^{(0)}/dt = 0$

$$x_1 = z_1^{(0)} \left(B + \frac{1}{y_1} \right).$$

Der Maximalwert $z_1^{(0)}$ ist genau zu ermitteln. Wenn B nicht gerade Null ist, erhält man einen genaueren Wert von x_1 wenn man zuerst y_1 berechnet, als wenn man direkt x_1 bestimmt.

Die so berechneten x_1 sind in die Fig. 8 eingetragen und bei jedem eingezeichneten Punkt ist der zugehörige Wert von B angegeben. Die Pfeile am Rand der Figur geben die Werte für $B=0$ an.

Jetzt gewinnt man einen Überblick darüber, ob ein gemessener Funke noch einen großen Einfluß des Eigenwiderstandes der Funkenstrecke zeigt oder nicht. Ist der Einfluß gering, so liegt x_1 auf der gezeichneten Kurve, je weiter er von ihr entfernt ist, desto mehr wirkt sich der Funke selbst auf den Verlauf von Strom und Spannung aus.

Zweifelloos kann man auf diese Weise auch K und B einzeln ermitteln, wenn man mehr Kombinationen von K und B durchrechnet. Man kann z. B. für eine Anzahl von Werten K/B die theoretischen Werte von x_1 errechnen und diese dann gegen B auftragen. Auf diese Weise entsteht eine Kurve $x_1(B)$ für jedes K/B . Ist x_1 und K/B bekannt, so kann man B entnehmen.

Dies erfordert allerdings, daß die Funkengleichungen für noch mehr Kombinationen von K und B integriert werden als bisher.

Andererseits muß man bedenken, daß auch aus Messungen an Funken die Spannung x_1 , bei der das erste Maximum des Stromes eintritt, nicht sehr genau entnommen werden kann. Es ist deshalb wahrscheinlich schwierig, auf diese Weise die Werte von B und K genau zu ermitteln, welche zu einem Versuchsfunken gehören.

Genauer als die Spannung, bei der das erste Maximum des Stromes eintritt, kann man die Spannungen erfassen, bei denen der Strom die Hälfte seines ersten Maximalwertes erreicht. Vor dem Strommaximum findet man den Wert $x_{\frac{1}{2}}$ und nach dem Strommaximum den Wert $x'_{\frac{1}{2}}$. Für große K und B können wir wieder asymptotische Werte von $x_{\frac{1}{2}}$ und $x'_{\frac{1}{2}}$ berechnen. Ist $K/B > \frac{1}{2}$, so liefert die Gleichung

$$\frac{1}{2} e^{-\frac{\alpha}{\omega} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right)} \cos \varphi = e^{-\frac{\alpha}{\omega} \omega t} \sin \omega t \quad (51)$$

zwei Werte von ωt und die zugehörigen Spannungen

$$x_{\frac{1}{2}} \text{ bzw. } x'_{\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\alpha}{\omega} \omega t} \frac{\cos(\omega t - \varphi)}{\cos \varphi}. \quad (52)$$

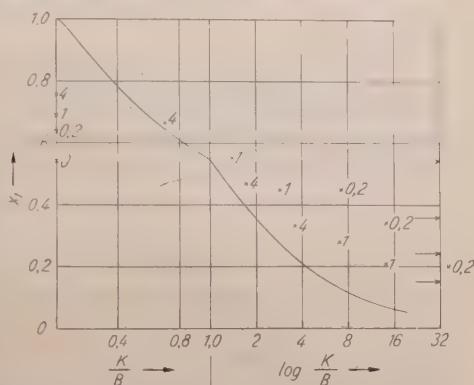


Fig. 8. Spannungswerte x_1 des ersten Strommaximums gegen K/B aufgetragen. Die Kurve gibt asymptotische Werte für große B .

Ist $K/B < \frac{1}{2}$, so findet man

$$\left(\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right)^{\frac{\alpha}{2\beta}} = \frac{2\sqrt{\alpha^2 - \beta^2}}{\beta} e^{-\frac{\alpha}{\beta}\beta t} \sin \beta t \quad (51a)$$

zur Bestimmung von $2t$ statt (51) und

$$x_{\frac{1}{2}} \text{ bzw. } x'_{\frac{1}{2}} = e^{-\frac{\alpha}{\beta}\omega t} \left(\frac{\alpha}{\beta} \sin \beta t + \cos \beta t \right) \quad (52a)$$

statt (52).

In Fig. 9 sind nun die Werte $x_{\frac{1}{2}}$ und $x'_{\frac{1}{2}}$ gegen K/B aufgetragen. Die beiden gezeichneten Kurven stellen die asymptotische Werte dar,

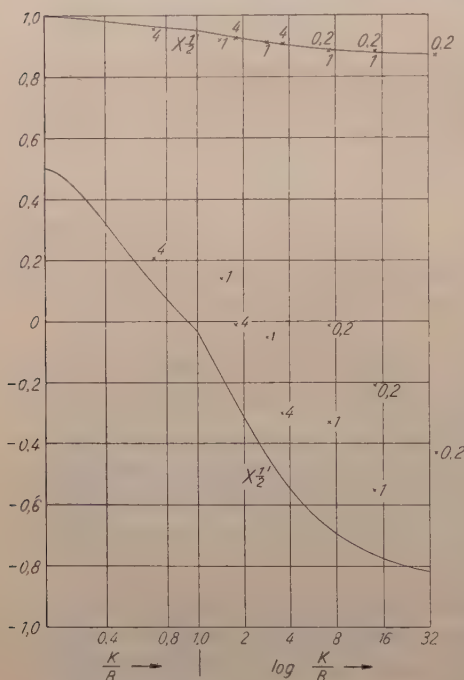


Fig. 9. Spannung $x_{\frac{1}{2}}$ und $x'_{\frac{1}{2}}$, bei denen der Strom den halben Wert seines ersten Maximums erreicht. Die Kurve gibt asymptotische Werte für große B .

denen $x_{\frac{1}{2}}$ und $x'_{\frac{1}{2}}$ zustreben, wenn K und B einzeln groß sind. Außerdem sind die Werte $x_{\frac{1}{2}}$ und $x'_{\frac{1}{2}}$ eingezeichnet, welche aus den Berechnungen der Funken entnommen sind.

Die asymptotischen Werte $x_{\frac{1}{2}}$ sind nicht sehr charakteristisch, weil sie nur wenig unter 1 liegen. Für kleine K und B weichen sie nur so wenig von der asymptotischen Kurve ab, daß man keine Bestimmung von B und K auf diese Abweichungen gründen kann. Selbst für $K=0$, $B=0$ findet man nur $x_{\frac{1}{2}}=0,885$.

Anders liegt die Sache bei $x'_{\frac{1}{2}}$. Hier bestreichen die asymptotischen Werte einen großen Bereich und für kleinere B und K findet man bedeutende Unterschiede gegen die asymptotischen Werte bei gleichem Verhältnis K/B .

Dies läßt erkennen, daß eine begründete Aussicht besteht, die zu empirischen Messungen ge-

hörigen Werte von B und K aus der Spannung zu erschließen, bei der der Strom wieder auf die Hälfte seines Maximalwertes gesunken ist.

Wie schon mehrfach bemerkt, lassen sich die hier angestellten Berechnungen nur auf Funken anwenden, welche in sehr kurzer Zeit ablaufen. Protrahierte Funken, welche sich über eine Zeit von 10^{-6} sec ausdehnen, müssen sich ganz anders verhalten, weil sie während des

elektrischen Prozesses schon einen beachtlichen Teil der zur Verfügung stehenden Energie abstrahlen. Die Ausstrahlung weist aber viele individuelle Züge auf, die bei verschiedenen Funken recht verschieden sein können und deshalb nicht leicht zu erfassen sind. Trotzdem dürfte es lohnend sein, Funkengleichungen durchzurechnen, welche überhaupt einen Ansatz für den Energieverlust durch Strahlung enthalten, selbst wenn dieser Ansatz nur eine grobe Annäherung an den wirklichen Vorgang bedeutet. Solche Rechnungen sind im Gang.

Zusammenfassung.

Der Ablauf von Funken kann durch drei Gleichungen beschrieben werden, von denen zwei für jeden stromführenden Leiter aufgestellt werden können. Die dritte Gleichung ist die Energiebilanz des Funkens.

Setzt man die Leitfähigkeit des Plasmas seiner Energiedichte proportional, was man wenigstens als Näherung betrachten kann, und vernachlässigt die Ausstrahlung während des elektrischen Vorgangs, was bei Funken kurzer Dauer zulässig erscheint, so lassen sich die Funken durch zwei Parameter charakterisieren.

Der zeitliche Ablauf von Strom, Spannung und Plasmaenergie konnte für einige durch Kombinationen dieser Parameter bestimmte Funkentypen ermittelt werden, indem die Funkengleichungen maschinell integriert wurden.

Für das Ablesen der charakteristischen Parameter aus Meßwerten konnten Anhaltspunkte gefunden werden, doch reichen die bisher durchgerechneten Funkentypen hierzu noch nicht völlig aus.

Der Forschungsabteilung des Ministeriums für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen danke ich für die für diese Arbeit gewährte Hilfe, ohne die es unmöglich gewesen wäre die maschinelle Integration der Gleichungen vorzunehmen.

Bonn, Institut für Theoretische Physik der Universität.

Instrumentelle Bearbeitung der Differentialgleichung einer Funkenstrecke.

Von

A. WALTHER und K.-J. LESEMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 13. Juni 1953.)

Zur vorstehenden Arbeit von W. WEIZEL wird das mathematische, auf instrumentelle Hilfsmittel gestützte Vorgehen beschrieben.

Problemstellung.

W. WEIZEL findet für die Funkentheorie die dort mit (25) bezeichnete Differentialgleichung

$$2y + By^2 + \frac{K^2}{2} \left(y \cdot \frac{dy}{dx} \right)^2 + 2x^2 - 2 = 0 \quad (1)$$

mit der Anfangsbedingung

$$y = 0 \quad \text{für} \quad x = 1.$$

Sie scheint formelmäßig nicht, numerisch nur schwer lösbar zu sein. Schnell und einfach führt hingegen die Behandlung mit Hilfe einer Integrieranlage¹ zum Ziel.

Man wünscht Lösungen der Differentialgleichung für die Kombinationen der Parameter

$$\begin{array}{cccc} B = & 0 & 0,2 & 1 & 4 \\ \text{und} & & & & \\ K = & \sqrt{2} & 2\sqrt{2} & 5\sqrt{2} & 10\sqrt{2}. \end{array}$$

Fall $K = 0$.

Der Fall $K = 0$ läßt sich elementar erledigen. Die Differentialgleichung reduziert sich dann auf die gewöhnliche Gleichung

$$2y + By^2 + 2x^2 - 2 = 0 \quad (2)$$

oder

$$\frac{x^2}{1 + \frac{1}{2B}} + \frac{\left(y + \frac{1}{B} \right)^2}{\left(1 + \frac{1}{2B} \right) \cdot \frac{2}{B}} = 1.$$

Das sind Ellipsen mit dem Mittelpunkt $x = 0$, $y = -\frac{1}{B}$ und den Halbachsen $a = \sqrt{1 + \frac{1}{2B}}$, $b = \sqrt{\frac{2}{B} \left(1 + \frac{1}{2B} \right)}$. Für $B = 0$ entsteht

¹ WALTHER, A., u. H.-J. DREYER: Die Integrieranlage IPM-Ott für gewöhnliche Differentialgleichungen. Naturwiss. 36, 199 (1949).

die Parabel $y = 1 - x^2$. Diese Kurven stellen für $K \neq 0$ auch den geometrischen Ort für die Punkte $dy/dx = 0$ aller Lösungen dar.

Transformation der abhängigen Veränderlichen.

Für die Bearbeitung mit der Integrieranlage ist die Gl. (1) ungünstig. Besser kommt man zum Ziel durch die Transformation

$$y = \sqrt{\zeta}, \quad (3)$$

wobei aus physikalischen Gründen nur das positive Wurzelvorzeichen in Betracht kommt. Die Differentialgleichung für ζ lautet

$$\zeta' = \mp \frac{2\sqrt{2}}{K} \sqrt{2 - (2x^2 + B\zeta + 2\sqrt{\zeta})} \quad (4)$$

mit der Anfangsbedingung

$$\zeta = 0 \quad \text{für} \quad x = -1.$$

Anschauliche Diskussion der Lösung.

Der Radikand in (4) beginnt bei $x = 1$, $\zeta = 0$ mit dem Werte 0 und wird dann bei abnehmendem x zunächst positiv, weil ζ vergleichsweise schwächer wächst, als x^2 abnimmt. Dabei ist ζ' negativ, erreicht jedoch allmählich eine neue Nullstelle. Von da an müssen, um ein Negativwerden des Radikanden zu vermeiden, der Durchlaufungssinn von x und das Wurzelvorzeichen gewechselt werden. In Fortsetzung dieses Verlaufs ist für ζ über x eine Zickzacklinie um die ζ -Achse mit waagerechten Tangenten in den Umkehrpunkten zu erwarten, für ζ' eine Spirale um den Nullpunkt.

Grenzkurve.

Die Grenzkurve in der $x\zeta$ -Ebene, auf welcher die Spitzen von $\zeta = \zeta(x)$ liegen, ist durch $\zeta' = 0$ charakterisiert, also nach (4) durch

$$x^2 + \frac{B}{2}\zeta + \sqrt{\zeta} = 1. \quad (5)$$

Diese Kurve 4. Ordnung ist auch die Lösung der Differentialgleichung (1) für $K = 0$, wie man durch Anwendung der Transformation (3) auf die Ellipse (2) sieht. Physikalisch sinnvoll ist allerdings von dieser Lösung nur der rechte Kurventeil: die erste Spitze rückt auf die ζ -Achse in den Scheitelpunkt der Grenzkurve, und dort hört die Lösung auf. Der Scheitelpunkt gibt nach (5) den größtmöglichen und auch tatsächlich erreichten Wert

$$\zeta_{\max} = \left(\sqrt{\frac{1}{B} \left(2 + \frac{1}{B} \right)} - \frac{1}{B} \right)^2 \quad (6)$$

aller Lösungen für ein bestimmtes B .

Kopplungsplan.

Die zum Lösen der Gl. (4) nötige Zusammenschaltung der einzelnen Rechengерäte der Integrieranlage IPM-Ott, den sog. Kopplungsplan, zeigt Fig. 1.

Mit einem Integriergerät verschafft man sich aus ζ' die Funktion ζ , die einmal auf einem Zeichentisch über x aufgezeichnet, zum andern in ein Addiergerät und in einen Funktionstisch mit Wurzelkurve geleitet wird. Aus einem weiteren Funktionstisch mit quadratischer Parabel ent-

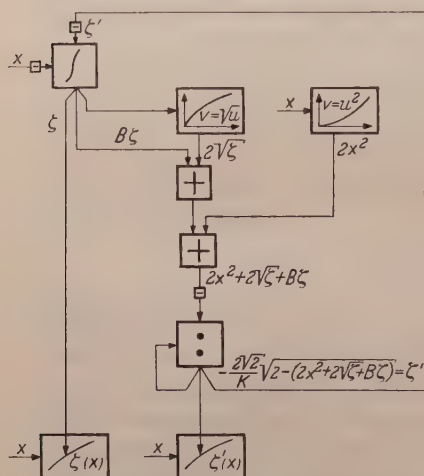


Fig. 1. Kopplungsplan für die Differentialgleichung

$$\frac{d\zeta}{dx} = \pm \frac{2\sqrt{2}}{K} \sqrt{2 - (2x^2 + B\zeta + 2\sqrt{\zeta})}.$$

nimmt man $2x^2$, das zu $B\zeta + 2\sqrt{\zeta}$ hinzuaddiert wird. Aus dieser Summe wird mit einem in sich rückgekoppelten Dividiergerät die Wurzel gezogen. Damit erhält man ζ' , das an den Eingang des Integrators rückgekoppelt und außerdem noch aufgezeichnet wird.

Auftretende Schwierigkeiten.

Unser Problem ist aus mathematischen Gründen für die Integrieranlage nicht ganz einfach. Das Ziehen einer Quadratwurzel $v = \sqrt{u}$ an der Stelle $u = 0$ ist instrumentell grundsätzlich schwierig. Denn $v = v(u)$ besitzt dann eine senkrechte Tangente, und die geringste Abweichung der unab-

hängigen Veränderlichen u vom exakten Wert hat eine äußerst starke Änderung der abhängigen Veränderlichen v im Gefolge. Diese Tatsache macht sich übrigens nicht nur bei instrumentellen, sondern auch bei numerischen Methoden lästig bemerkbar. Sie tritt jedesmal auf, wenn $\zeta' = 0$ wird.

Noch schlimmer ist es im Anfang, wo außer $\zeta' = 0$ zusätzlich $\zeta = 0$ wird. Dann nimmt der Radikand $2 - (2x^2 + B\zeta + 2\sqrt{\zeta})$ in (4) von seinem Anfangswert 0 aus nur dadurch zu, daß x^2 um nur wenig mehr fällt als $\sqrt{\zeta}$ wächst. Man muß also die Differenz zweier fast gleich großer Änderungen herstellen, und von diesen ist die eine noch dazu an der gefährlichen Stelle der Quadratwurzel mit senkrechter Tangente zu bilden. Der Einfluß des Gliedes $B\zeta$ tritt demgegenüber zurück.

Genauigkeitsfragen.

In Auswirkung der erwähnten Umstände zeigen die Originalaufzeichnungen $\zeta' = \zeta'(x)$ am Anfang starke Schwankungen, die erst ver-

schwinden, wenn x von 1 auf etwa 0,95 abgenommen hat. Sie wirken sich jedoch glücklicherweise auf den späteren Verlauf der Lösung praktisch nicht aus. Zur Nachprüfung wurde die Parameterkombination $B = 0$, $K = \frac{1}{2}$ zweimal unabhängig voneinander bearbeitet. Dabei stimmten die beiden gewonnenen Kurven ζ' trotz verschiedenen zufälligen Anfangsschwankungen im weiteren Verlauf völlig überein, ein Zeichen dafür, daß die Integrieranlage derartige Fehler von selbst ausmittelt.

Auch am Ende zeigt die Spirale ζ' Unregelmäßigkeiten, wenn ζ' durchweg sehr klein wird und ζ gegen seinen Endwert strebt. Dann muß nämlich die Quadratwurzel aus einem Wert gezogen werden, der nur wenig größer als 0 ist, und man arbeitet dauernd am senkrechten Teil der Wurzelkurve.

Daß trotzdem die Kurve ζ sehr genau wird, erprobt man mit Hilfe des von ihr angestrebten Schlußwertes (6). Wenn dieser auch mit endlich viel Schwingungen nicht erreicht werden kann, so läßt sich doch durch Verbindung der Spitzen von ζ die Grenzkurve (5) graphisch annähern und in ihren Schnittpunkt mit der ζ -Achse extrapolieren. Dabei findet man innerhalb der Zeichengenauigkeit völlige Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Schlußwert (6) und dem zeichnerisch erhaltenen Wert. Zum weiteren Vergleich sind in der nachstehenden Tabelle die Werte (6) den von der Integrieranlage selbst erreichten Werten, die ja immer unterhalb des Scheitelwertes liegen müssen, gegenübergestellt.

Tabelle 1.

B	ζ_{\max}	ζ_{erreicht}			
		$K = \frac{1}{2}$	$K = 2 \frac{1}{2}$	$K = 5 \frac{1}{2}$	$K = 10 \frac{1}{2}$
0	1,0	0,9950	0,9925	0,9950	0,9900
0,2	0,8392	0,8371	0,8366	0,8351	0,8318
1	0,5359	0,5347	0,5356	0,5335	0,5250
4	0,25	—	0,2496	0,2497	0,2489

Die Resultate wurden auf Transparentpapier durchgezeichnet und dabei Unregelmäßigkeiten der Kurven $\zeta' = \zeta'(x)$ ausgeglichen. Die Lösungen $\zeta = \zeta(x)$ sind dagegen auch im Original völlig glatt.

Für die Parameterkombinationen

$$B = 1 \quad K = \sqrt{2} \quad \text{und} \quad B = 1 \quad K = 5\sqrt{2}$$

sind jeweils die Lösung $\zeta(x)$ und die Ableitung $\zeta'(x)$ in den Fig. 1a und 1b bzw. 2a und 2b der vorstehenden Arbeit von W. WEIZEL wiedergegeben.

Zeitlicher Verlauf der Lösung.

Aus den Lösungen der Gl. (1) kann der zeitliche Ablauf des Funkens mit der Beziehung

$$I = -C \frac{dU}{dt} \quad (7)$$

berechnet werden. Darin bedeuten

I Stromstärke,

C Kapazität des Kondensators,

U Kondensatorspannung,

t Zeit.

Mit den Transformationen aus der Arbeit von W. WEIZEL

$$I = -\frac{CU_0}{4\Theta} \zeta', \quad U = U_0 x \quad \text{und} \quad t = \Theta \tau$$

wird Gl. (7) geschrieben

$$\zeta' = 4 \frac{dx}{d\tau}$$

und umgeformt zu dem erstrebten zeitlichen Verlauf

$$\tau(x) = 4 \int_{x_0}^x \frac{dx}{\zeta'} \quad (8)$$

Dabei bedeutet x_0 dasjenige x , für das wir die Zeitzählung beginnen.

Vorgehen bei Nullpunkten von ζ' .

Die Gl. (8) werten wir instrumentell aus. Das kann jedoch nicht in einem Zuge geschehen, weil ζ' nach Fig. 2 an gewissen Stellen x_n verschwindet. Man kommt mit der instrumentellen Integration nur bis in die Nähe einer solchen Nullstelle x_n . Zur Überbrückung nähern wir $\zeta'(x)$ in der Umgebung von x_n nach Fig. 3 durch Parabelbögen an und integrieren über diese formelmäßig. Beispielsweise nehmen wir in Fig. 3 links

$$x - x_n = c_1 \zeta'^2 \quad \text{für} \quad \zeta' < 0$$

$$x - x_n = c_2 \zeta'^2 \quad \text{für} \quad \zeta' > 0,$$

wobei die Vorzahlen c_1 und c_2 aus den in der Originalaufzeichnung gemessenen Größen a , b_1 und b_2 hervorgehen zu

$$c_1 = \frac{a}{b_1^2} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{a}{b_2^2}.$$

Trägt man die Parabelausdrücke in die Gl. (8) ein, so findet man:

$$\tau(x_n) - \tau(x_n + a) = \int_{x_n+a}^{x_n} \frac{dx}{x - x_n} = \frac{2a}{b_1},$$

$$\tau(x_n + a) - \tau(x_n) = \int_{x_n}^{x_n+a} \frac{dx}{x - x_n} = \frac{2a}{b_2}.$$

Damit ist die Nullstelle von ζ' überbrückt. In Fig. 3 rechts verfährt man unter Beachtung der Vorzeichen sinngemäß.

Das geschilderte Vorgehen ist möglich an allen Stellen x_n , wo ζ' mit senkrechter Tangente durch die x -Achse geht, d. h. wo $\zeta'' = \infty$ ist.

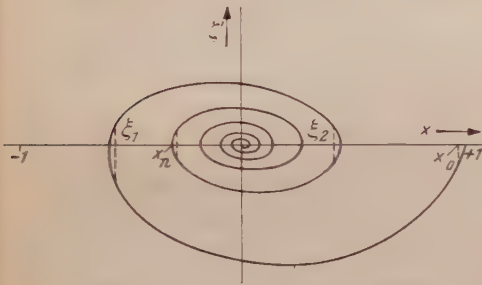


Fig. 2. Skizze des Verlaufs einer Lösungsableitung $\zeta' = \zeta'_s(x)$.

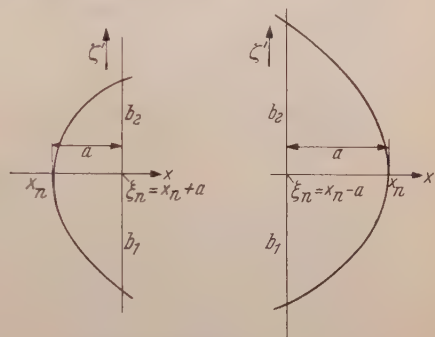


Fig. 3. Überbrückung der Nullstellen x_n von ζ' durch zwei Parabelbögen.

Die Gl. (4) zeigt durch Differenzieren und Zusammenrechnen, daß $\zeta'' = \infty$ wird in allen Punkten, wo $\zeta' = 0$ und $\zeta \neq 0$ ist. Dort ist also unser Vorgehen durchführbar.

Hingegen werden im Ausgangspunkt $x=1$ sowohl $\zeta' = 0$ als auch $\zeta = 0$, deshalb ζ'' unbestimmt. Der Grenzwert von ζ'' berechnet sich mit Hilfe von (3) zu

$$\zeta''(1) = 8.$$

Wegen dieses endlichen Wertes von ζ'' ist in $x=1$ eine Annäherung von ζ' durch eine Parabel und damit eine formelmäßige Integration nicht möglich. Man beginnt deshalb die Integration und damit die Zeitählung im Punkt $x_0 = 0,98$. Der Zeitverlauf von $x=1$ bis $x_0 = 0,98$ bleibt unbestimmt. Der Grund dafür liegt darin, daß die Ausgangsgleichungen den Zündvorgang nicht beschreiben.

In den Punkt $x=0$ und $\zeta'=0$, d. h. in den Endpunkt der Lösungskurve läuft $\zeta'(x)$ in unendlich vielen unendlich kleinen Windungen ein. Die Zeitintegration wird hier nur so weit durchgeführt, wie die Funktion $\zeta'(x)$ von der Integrieranlage IPM-Ott gezeichnet vorliegt.

Durchführung der instrumentellen Integration.

Vom Punkte $x_0 = 0,98$ beginnend integrieren wir den Kehrwert von ζ' abschnittsweise mit einem Integrimeter¹:

$$\int_{\xi_{n-1}}^{\xi_n} \frac{dx}{\zeta'} = t(\xi_n) - t(\xi_{n-1}) \quad \text{für } n = 1, 2, 3, \dots$$

Die Bedeutung von ξ_n geht aus den Fig. 2 und 3 hervor. Auf den unteren Spiralenbögen in Fig. 2 ist $\zeta' < 0$, aber auch die Durchlaufrichtung für x negativ, auf den oberen Spiralenbögen umgekehrt. Zu diesen instrumentell bestimmten Zeitdifferenzen werden für ξ_1, ξ_2, \dots die rechnerisch mit Parabelbögen gefundenen Zeitdifferenzen $\frac{2a}{b_1} + \frac{2a}{b_2}$ für den Durchgang durch die Nullstelle von ζ' als Anschluß an den nächsten Spiralenbogen hinzugefügt.

Die Ergebnisse $x = x(\tau)$ sind für alle Parameterkombinationen in den Fig. 3 bis 7 der vorstehenden Arbeit von W. WEIZEL wiedergegeben.

Zusammenfassung.

Die Funkendifferentialgleichung von W. WEIZEL wird mit der Integrieranlage IPM-Ott für verschiedene Parameterkombinationen gelöst. Sonderfälle werden formelmäßig erledigt. Die Integrieranlage erweist sich als wertvolles Hilfsmittel, das Lösungen rasch, bequem und mit guter Genauigkeit liefert.

Aus den von der Integrieranlage gelieferten Lösungen wird der zeitliche Ablauf des Funkens durch ein gemischt formelmäßig-instrumentelles Vorgehen ermittelt.

Darmstadt, Institut für Praktische Mathematik (IPM) der Technischen Hochschule.

¹ MEYER ZUR CAPELLEN, W.: Mathematische Instrumente, 3. Aufl., S. 218 bis 221. Leipzig 1949. — WILLERS, F. A.: Mathematische Maschinen und Instrumente, S. 182 -184. Berlin 1951.

Autorenverzeichnis des 135. Bandes.

- ANDERS, T., Beugung akustischer Wellen an einer kleinen kreisförmigen Öffnung. S. 219.
- BAGCHI, S. N. s. HOSEMAN, R. S. 50.
- BAGGE, E., Gibt es angeregte Zustände bei Elementarteilchen? (Bilokale Quantentheorie des Elektrons.) S. 558.
- BAHN, R., und O. BÖTTGER, Die Brechzahl und die Dicke dünner anodisch erzeugten Aluminiumoxydschichten. S. 376.
- BECKER, F. s. GOBRECHT, H. S. 553.
- BÖTTGER, O. s. BAHN, R. S. 376.
- BROCHARD, J., und K. H. HELLWEGE, ZEEMAN-Effekt von Elektronen- und Schwingungslinien in Einkristallen von Praseodym- und Neodymsalzen. S. 620.
- CHARI, S. S. s. PARTHASARATHY, S., und D. SRINIVASAN. S. 395, 403.
- CHATTERJEE, S., und A. K. SAHA, Eine Analyse des Winkelkorrelationsexperimentes mit einem Bericht derartiger Messungen am Ni^{60} . S. 141.
- CHOUDHURY, N. K. s. GANGULY, S. C. S. 255.
- DEUTSCHER, K., und D. KAMKE, Das Energiespektrum der Kanalstrahlionen. S. 380.
- DZIERGWA, H., Das Nachleuchten von Cadmiumborat. S. 283.
- ECKER, G., Die Raumladungszone an der Grenze des Bogenplasmas. S. 105.
- ERGANG, H. s. GOBRECHT, H. S. 85.
- FALK, G., Die Struktur des Größenbereiches von klassischer Mechanik und Quantenmechanik. S. 431.
- FLINT, H. T., und E. M. WILLIAMSON, Die Beziehung der Quantentheorie zu den Theorien der Gravitation und des Elektromagnetismus und eine Anwendung auf die Theorie des Elektrons. S. 260.
- GANGULY, S. C., und N. K. CHOUDHURY, Der prozentuale Polarisationsanteil der Fluoreszenz organischer Einkristalle. S. 255.
- GEBAUER, R., und E. KREYSZIG, Erzeugung lichtstarker Kanalstrahlen. S. 349.
- GENZEL, L., Der Anteil der Wärmestrahlung bei Wärmeleitungsvorgängen. S. 177.
- GOBRECHT, H., und F. BECKER, Über die Lumineszenz der Thallium(I)- und Blei(II)halogenide bei tiefen Temperaturen. S. 553.
- und H. ERGANG, Die Stickstoffoxydation bei Durchstrahlung von luft-haltigem Wasser mit Ultraschall. S. 85.
- und D. HAHN, Über die Lumineszenz der Erdalkalipolysulfide. S. 523.
- und H. OERTEL, Der Sehvorgang beim Dämmerungssehen unter Berücksichtigung der Quantennatur des Lichtes. S. 541.
- und F. SPEER, Ein Beitrag zur Messung der Sekundärelektronenemission. S. 331.
- — Ein Beitrag zur Sekundärelektronenemission von Störstellenhalbleitern. S. 602.
- HAHN, D. s. GOBRECHT, H. S. 523.
- HAKEN, H., Eine modellmäßige Behandlung der Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Gitteroszillator. S. 408.
- HEITZ, M. P. s. WINANS, J. G. S. 406.
- HELLWEGE, A. M., und K. H. HELLWEGE, Die Aufspaltung der Pr^{+++} -Terme und die Symmetrie des Kristallfeldes in trigonalen Einkristallen von Praseodymsalzen. S. 92.
- — Kristallhyperfeinstruktur im Spektrum von Praseodymsalzen. S. 615.
- HELLWEGE, K. H. s. BROCHARD, J. S. 620.
- HENDEL, H., Die Winkelverteilung und Ausbeute von Kernphotoprotonen zwischen 20 und 60 MeV aus Be, C, Cu und Pb bei 150 MeV γ -Strahlenergie. S. 168.
- HÖNL, H., und E. ZIMMER, Intensität und Polarisation bei der Beugung elektromagnetischer Wellen am Spalt. II. S. 196.
- HOSEMAN, R., und S. N. BAGCHI, Begründung einer Algebra physikalisch beobachtbarer Funktionen mittels Faltungsoperationen. I. Präzisionen, Funktionenkomplex, Punktfunktionen, FOURIER-Transformation eines Komplexes, Integro-Differentialoperator. S. 50.

- KAMKE, D. s. DEUTSCHER, K. S. 380.
- KRAMER, J., Photographieren mit Exo- und Photoelektronen. S. 251.
- KREYSZIG, E. s. GEBAUER, R. S. 349.
- LEIBFRIED, G., Versetzungen in anisotropem Material. S. 23.
- LENZ, F., Die inkohärente Streuung der Röntgenstrahlen. S. 248.
- LESEMANN, K.-J. s. WALTHER, A. S. 658.
- LUDWIG, G., Der Meßprozeß. S. 483.
- MAECKER, H., Die Übergangswahrscheinlichkeiten einiger C I- und C II-Linien, gemessen am alkoholstabilisierten Bogen. S. 13.
- MARTIENSSSEN, W., und H. PICK, Quantitatives zur Röntgenverfärbung sensibilisierter KBr-Kristalle. S. 309.
- MEYER, P., und S. SCHLIEDER, Untersuchung der Anregungszustände von Titan⁴⁴ mit Hilfe der γ - γ -Winkelkorrelation. S. 119.
- OERTEL, H. s. GOBRECHT, H. S. 541.
- OPITZ, W., Zur Kondensation von Metaldämpfen an heißen Flächen. S. 1.
- PARTHASARATHY, S., D. SRINIVASAN und S. S. CHARI, Thermische Untersuchungen über die Absorption von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. S. 395.
- — — Die Beziehung des durch Ultraschallwellen in Flüssigkeiten erzeugten Temperatureffektes zu ihren Absorptionskoeffizienten. S. 403.
- PETERS, TH., Temperatur- und Strahlungsmessungen am wasserstabilisierten Hochdruckbogen. S. 573.
- PFIRSCH, D., Der Zusammenhang zwischen der Theorie der Kernspaltung und der Theorie der Kernquadrupolmomente. S. 593.
- PICK, H. s. MARTIENSSSEN, W. S. 309.
- RAMAIAH, N. A. s. SUBRAHMANYAM, N. S. 274.
- RAYCHAUDHURI, A. K., Reine Strahlungsfelder mit Zentralsymmetrie in der Allgemeinen Relativitätstheorie. S. 225.
- REINECKE, L.-H., Der Mechanismus des LEWIS-RAYLEIGH-Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs. S. 361.
- SAHA, A. K. s. CHATTERJEE, S. S. 141.
- SCHAROWSKY, E., Optische und elektrische Eigenschaften von ZnO-Einkristallen mit Zn-Überschuß. S. 318.
- SCHUEBLE, W., Sorptionseigenschaften dünner Nickelschichten. S. 125.
- SCHLIEDER, S. s. MEYER, P. S. 119.
- SCHMILLEN, A., Abklingzeitmessungen an flüssigen und festen Lösungen mit einem neuen Fluorometer. S. 294.
- SCHOPPER, H., Ein optisches Kalkspatinterferometer mit wellenlängenunabhängigem Intensitätsausgleich. S. 516.
- Zur Deutung der optischen Konstanten der Alkalimetalle. S. 163.
- SEEGER, K., Die Elektronenemission von Metallen als Nachwirkung einer Bestrahlung. S. 152.
- SPEER, F. s. GOBRECHT, H. S. 331, 602.
- STROHMAIER, K., Bemerkungen zur optischen Dickenmessung mit Dreistrahlinterferenzen. S. 44.
- SRINIVASAN, D. s. PARTHARATHY, S., und S. S. CHARI. S. 395, 403.
- SUBRAHMANYAM, N., und N. A. RAMAIAH, Die Beeinflussung des positiven und negativen JOSHI-Effektes im Gebiet selbständiger und unselbständiger Wechselstromentladungen durch „Alterung“. S. 274.
- ULMER, K., Elektron-Elektronstreuung im Energiebereich von 200 bis 300 keV. S. 232.
- VARSHNI, Y. P., Die Schwingungsfrequenzen im Grundzustand befindlicher Moleküle vom Typ XX. S. 512.
- WALTHER, A., und K.-J. LESEMANN, Instrumentelle Bearbeitung der Differentialgleichung einer Funkenstrecke. S. 658.
- WEGENER, H., Eine kritische Bemerkung zur Arbeit von H. BUCKA und U. v. HASELBERG: „Vorlesungsversuch zur Messung der thermischen Molekelschwindigkeit mit einer Analysenwaage.“ S. 101.
- WEIZEL, W., Ableitung der Quantentheorie aus einem klassischen Modell. II. S. 270.
- Berechnung des Ablaufs von Funken mit Widerstand und Selbstinduktion im Stromkreis. S. 639.
- WILLIAMSON, E. M. s. FLINT, H. T. S. 260.
- WINANS, J. G., und M. P. HEITZ, Die Dissoziationsenergie von Hg₂. S. 406.
- WOLTER, H., Zur Minimumstrahlkennzeichnung bei Spektrographen. S. 531.
- ZIMMER, E. s. HÖNL, H. S. 196.
- ZIMMERMANN, W., YANG-FELDMAN-Formalismus und gebundene Zustände. S. 473.

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT C



3 8198 318 811

